

---

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EUCLIDES ALEXANDRE BERNARDELLI**

**ESTUDO DOS MECANISMOS DE INTERAÇÃO DE PLASMA  
DE Ar E Ar-O<sub>2</sub> COM ÁCIDO ESTEÁRICO**

**FLORIANÓPOLIS**

**2011**

---



---

EUCLIDES ALEXANDRE BERNARDELLI

**ESTUDO DOS MECANISMOS DE INTERAÇÃO DE PLASMA  
DE Ar E Ar-O<sub>2</sub> COM ÁCIDO ESTEÁRICO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Maliska

Co-orientador: Dr. Thierry Belmonte

FLORIANÓPOLIS

2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária  
da  
Universidade Federal de Santa Catarina

B518e Bernardelli, Euclides Alexandre  
Estudo dos mecanismos de interação de plasma de Ar e Ar-O<sub>2</sub>  
com ácido esteárico [tese] Euclides Alexandre Bernardelli ;  
orientadora, Ana Maria Maliska, co-orientador, Thierry  
Belmonte. - Florianópolis, SC, 2011.  
203 p.: il., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina,  
Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Engenharia de materiais. 2. Plasma (Gases ionizados)  
- Limpeza. 3. Ácidos. 4. Mecanismos de interação. I. Maliska,  
Ana Maria. II. Belmonte, Thierry. III. Universidade Federal de  
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais.. IV. Título.

CDU 620.1

---

EUCLIDES ALEXANDRE BERNARDELLI

**ESTUDO DOS MECANISMOS DE INTERAÇÃO DE PLASMA  
DE Ar E Ar-O<sub>2</sub> COM ÁCIDO ESTEÁRICO**

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT).

Florianópolis, 25 de fevereiro de 2011.

---

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr.  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof<sup>a</sup>. Ana Maria Maliska, Dr<sup>a</sup>.  
Orientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Thierry Belmonte, Dr.  
Co-Orientador  
Ecole des Mines de Nancy

---

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. -  
Presidente  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Homero Santiago Maciel,  
PhD.  
Instituto Tecnológico de Aeronáutica

---

Prof. João Batista Rodrigues  
Neto, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Márcio Mafra, Dr.  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Prof. Paulo César Borges, Dr.  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---



---

A minha esposa, Jossy Karla,  
Aos meus pais, Rubens e Maria Rosa,  
Aos meus irmãos, Luciano e Jaqueline.





---

## AGRADECIMENTOS

A minha orientadora e amiga Ana Maria Maliska, quem sempre confiou e acreditou neste trabalho. Por sempre estar disposta a me receber para discutir sobre os resultados. Pela oportunidade de realização do doutorado sanduíche.

Ao meu co-orientador e amigo Thierry Belmonte, quem me ensinou muito a ver outras possibilidades de conclusão de um mesmo resultado. Por me receber em sua equipe no Institut Jean Lamour para a realização do doutorado sanduíche.

A minha amada esposa Jossy Karla pela paciência e pelo incentivo. Por estar ao meu lado em todos os momentos, sempre me ajudando a superá-los.

Ao amigo Paulo Cesar Borges por me indicar para o doutorado na UFSC, pela confiança e incentivo em todos os momentos.

Ao amigo Márcio Mafra por acreditar neste trabalho, por sempre estar disposto a discutir sobre os resultados e, assim, ajudando na interpretação destes.

Aos meus eternos amigos Cristiano Brunetti e Mario Vitor Leite pelo incentivo e por sempre estarem dispostos a me ajudar.

Ao amigo Thiago Souza, Rodrigo Speckhan e Daniel Goulart pelo auxílio durante todo o tempo de doutorado, pela realização de alguns ensaios e pela empolgação.

Aos amigos de laboratório: Tatiana Bendo, Wagner da Silveira, Gustavo Verdieri, Luiz Eloi, Keila Cristina, Misleine Castro, Rodrigo Perito, Walter Dal'Maz Silva e Patrícia Prates.

Aos meus pais, Rubens e Maria Rosa, pelo incentivo e apoio.

Ao meu irmão Luciano e a minha irmã Jaqueline por sempre estarem ao meu lado me incentivando.

Aos meus sogros, José Pedro e Maria Aparecida pelo incentivo.

Ao programa de PGMAT e ao CNPq pelo apoio financeiro parcial deste trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização Microestrutural da UFSC (LCM) e ao Laboratório de Materiais – UFSC pela realização de algumas caracterizações.

Ao Institut Jean Lamour – Ecole des Mines de Nancy pela realização do doutorado sanduíche.

A DEUS, por ter me dado uma ótima família e grandes amigos.



---

“A paciência serve de proteção contra injustiças como as roupas contra o frio. Se você veste mais roupas com o aumento do frio, este não terá nenhum poder para feri-lo. De forma idêntica você deve crescer em paciência quando se encontra em grandes dificuldades e elas serão impotentes para atormentar a sua mente.”

Leonardo da Vinci



---

## RESUMO

Devido à sensibilidade das técnicas de tratamento superficial quanto à presença de contaminação, o emprego de um tratamento efetivo de limpeza, como o processo a plasma, tem papel fundamental no desempenho do produto final. Estudos que possibilitam identificar os mecanismos reacionais das espécies presentes em plasma com o contaminante permitem o aperfeiçoamento desta técnica. Neste trabalho foi estudada a interação de ácido esteárico (AE), com fórmula molecular  $C_{18}H_{36}O_2$ , com as espécies presentes em plasma de Ar e Ar- $O_2$ . Foram realizados ensaios em pós-descarga de plasma de Ar- $O_2$  gerado por uma fonte de micro-ondas, onde é possível estudar o efeito das espécies neutras (excitadas ou não) na degradação do AE. Também foram realizados ensaios em plasma de Ar e Ar- $O_2$  gerado por uma descarga DC pulsada, onde é possível estudar o efeito conjunto das espécies neutras com as espécies carregadas (íons e elétrons) e fótons. Os resultados obtidos em pós-descarga mostram que o processo de decomposição é favorecido a baixa temperatura e que existe a necessidade de se controlar o tempo de relaxação térmica, sendo necessários tempos longos para relaxar a energia térmica depositada pelas reações químicas exotérmicas e endotérmicas e tempos curtos a temperaturas mais altas para facilitar a fragmentação do AE, conduzindo à formação de compostos voláteis. Outra forma de se obter uma decomposição eficaz do AE em pós-descarga é trabalhar com camadas finas, onde os processos de funcionalização e de ramificação ocorrem com menor intensidade. Já pelos resultados obtidos em uma descarga DC pulsada, observa-se que existe um sinergismo das espécies quimicamente ativas com as espécies carregadas e fótons. Tal sinergismo consiste na quebra de ligações do AE pelas espécies carregadas e fótons, e reação dos radicais formados com as espécies quimicamente ativas. Isto dificulta o restabelecimento das ligações quebradas e, também, a ramificação das cadeias carbônicas.

**Palavras-chave:** Limpeza a Plasma, Ácido Esteárico, Pós-Descarga, Descarga DC, Mecanismos de Interação.



---

## ABSTRACT

Due to the sensitivity of surface treatment techniques for the presence of contamination, the use of an effective treatment for cleaning, as the plasma process, plays a fundamental role in the final product performance. Studies to identify possible mechanisms of reactive species in plasma with the contaminant enhancement capability of this technique. We studied the interaction of stearic acid (SA), with molecular formula  $C_{18}H_{36}O_2$ , with the species present in plasma of Ar and Ar- $O_2$ . Treatments were conducted in post-discharge of Ar- $O_2$  plasma generated by a microwave source, where it is possible to study the effect of neutral species (excited or not) on the degradation of SA. The treatments were, also, realized in Ar and Ar- $O_2$  plasmas generated by a pulsed DC discharge, where the combined effect of the neutral species with the charged species (ions and electrons) and photons can be studied. The results obtained in post-discharge showed that the decomposition process is favored at low temperature and that there is a need to control the thermal relaxation time, requiring long times to relax the thermal energy deposited by the exothermic and endothermic reactions and short times at higher temperatures to facilitate the fragmentation of SA leading to formation of volatile compounds. Another way to obtain an efficient decomposition of the SA in post-discharge is working with thin layers, where the process of branching and functionalization occurs with less intensity. Since the results obtained in a pulsed DC discharge, it is observed that there is a synergism of chemically active species with charged species and photons. This synergism is the bond breaking of the SA by photons and charged species, and reaction of radicals formed with the chemically active species. This makes difficult the restoration of broken links and also the branching of carbon chains.

**Keywords:** Plasma Cleaning, Stearic Acid, Post-Discharge, DC Discharge, Interaction Mechanisms.





---

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - LIMPEZA A PLASMA DE MATERIAL ORGÂNICO: TRANSFORMAÇÃO DE FILMES FINOS (LÍQUIDO OU SÓLIDO) EM COMPOSTOS VOLÁTEIS (BERKEL, 2008). ....	33
FIGURA 2.1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO POSSÍVEL ESTADO DE UMA SUPERFÍCIE METÁLICA (RABINOWICZ, 1965). ....	40
FIGURA 2.2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA MOSTRANDO AS DIFERENTES REGIÕES EXISTENTES DENTRO DE UM REATOR DE PLASMA COM FONTE DC PULSADA. ....	48
FIGURA 2.3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESPÉCIES QUE CHEGAM AO CÁTODO E AO ANODO. ONDE $V_p$ É O POTENCIAL DE PLASMA E $DDP$ É A DIFERENÇA DE POTENCIAL. ADAPTADO DE CHAPMAN (1980). ....	49
FIGURA 2.4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESPÉCIES QUE CHEGAM AO POTENCIAL FLUTUANTE. ONDE $V_p$ É O POTENCIAL DE PLASMA, $V_f$ É O POTENCIAL FLUTUANTE E $DDP$ É A DIFERENÇA DE POTENCIAL. ADAPTADO DE CHAPMAN (1980). ....	50
FIGURA 2.5 - INTERAÇÕES QUE PODEM OCORRER DURANTE O PROCESSO DE BOMBARDEAMENTO IÔNICO (METALS HANDBOOK, 1994). ....	52
FIGURA 2.6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS DIFERENTES REGIÕES EXISTENTES EM PÓS-DESCARGA DE PLASMA DE $N_2$ (SUPIOT <i>ET AL.</i> , 1995). ....	53
FIGURA 2.7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PRINCIPAIS ESPÉCIES PRESENTES EM PÓS-DESCARGA DE PLASMA DE $O_2$ . ADAPTADO DE HODDY (2004). ....	54
FIGURA 2.8 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PRINCIPAIS REAÇÕES DE TERMO-OXIDAÇÃO (100°C) DE UM POLIETILENO DE ALTO PESO MOLECULAR (COSTA <i>ET AL.</i> , 1997). TEMPERATURA DE TRATAMENTO DE 100°C. ....	57
FIGURA 2.9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PRINCIPAIS REAÇÕES DE FOTO-OXIDAÇÃO DE UM POLIETILENO DE ALTO PESO MOLECULAR (COSTA <i>ET AL.</i> , 1997). TEMPERATURA DE OXIDAÇÃO DE 60°C. ....	59
FIGURA 2.10 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PRINCIPAIS REAÇÕES DE FOTO-OXIDAÇÃO DE UM POLIETILENO DE ALTO PESO MOLECULAR (COSTA <i>ET AL.</i> , 1998). OXIDAÇÃO REALIZADA A TEMPERATURA E AR AMBIENTES. ....	61
FIGURA 2.11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PRINCIPAIS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE UM POLIETILENO DE ALTO PESO MOLECULAR (BRACCO <i>ET AL.</i> , 2006). ....	63
FIGURA 2.12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PRINCIPAIS REAÇÕES DAS ESPÉCIES PRESENTES EM PÓS-DESCARGA DE PLASMA DE $O_2$ COM HEXATRIACONTANO (HODY <i>ET AL.</i> , 2006). ....	64
FIGURA 2.13 - EVOLUÇÃO DA VARIAÇÃO DE MASSA DO HTC COMO FUNÇÃO DO TEMPO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO NA MISTURA GASOSA $N_2-O_2$ (HODY <i>ET AL.</i> , 2006). ....	65

---

FIGURA 2.14 – EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO NAS AMOSTRAS DE HEXATRIACANTANO APÓS TRATAMENTO EM PÓS-DESCARGA, PARA DIFERENTES PROPORÇÕES N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> (HODY <i>ET AL.</i> , 2006). .....	66
FIGURA 2.15 – EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MASSA DO HEXATRIACANTANO EM FUNÇÃO DO FLUXO DE O <sub>2</sub> OU DE AR INTRODUZIDO EM PÓS-DESCARGA (HODY <i>ET AL.</i> , 2006). .....	67
FIGURA 2.16 – EVOLUÇÃO DA TAXA DE VARIAÇÃO DE MASSA DO HEXATRIACANTANO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO PARA DUAS TEMPERATURAS INICIAIS (MAFRA <i>ET AL.</i> , 2008 A, B). .....	68
FIGURA 2.17 – EVOLUÇÃO DA INTENSIDADE DA BANDA ATMOSFÉRICA DO OXIGÊNIO A 760 NM E DA TEMPERATURA DA AMOSTRA DE HEXATRIACANTANO. OS PRIMEIROS 10 MIN APARECEM DESTACADOS EM OUTRA ESCALA, ONDE É APRESENTADA A EVOLUÇÃO DA MESMA EMISSÃO, COM E SEM AMOSTRA (MAFRA <i>ET AL.</i> , 2008 A, B). .....	70
FIGURA 2.17 – EVOLUÇÃO DA VARIAÇÃO DE MASSA DO HEXATRIACANTANO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO EM PÓS-DESCARGA DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . FREQUÊNCIA DE PULSO DE 500 HZ DA FONTE DE MICRO-ONDAS E DUTY CYCLE DE 20% (MAFRA <i>ET AL.</i> , 2008 A, B).....	71
FIGURA 2.19 – TAXA DE VARIAÇÃO DE MASSA DE ALGUMAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE POTÊNCIA DA FONTE DE VUV. ENSAIOS REALIZADOS COM VUV OU COM VUV E OXIGÊNIO (WERTHEIMER <i>ET AL.</i> , 1999). .....	75
FIGURA 2.20 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS POSSÍVEIS REAÇÕES QUE OCORREM EM UMA MOLÉCULA ORGÂNICA SUBMETIDA A PLASMA DE OXIGÊNIO (WERTHEIMER <i>ET AL.</i> , 1999; HODY <i>ET AL.</i> , 2006). .....	76
FIGURA 3.1 – FÓRMULA QUÍMICA DO ÁCIDO ESTEÁRICO. ....	81
FIGURA 3.2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR DE PLASMA COM FONTE DE MICRO-ONDAS, PARA TRABALHOS EM PÓS-DESCARGA. ....	83
FIGURA 3.3 – FOTOGRAFIA DO PORTA-AMOSTRA EM PÓS-DESCARGA DE AR-N <sub>2</sub> PARA AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ESCOAMENTO (MAFRA, 2008). ....	84
FIGURA 3.4 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR DE PLASMA COM FONTE DC PULSADA. ....	85
FIGURA 3.5 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ESTUDADAS EM VÁCUO COM E SEM FLUXO DE O <sub>2</sub> OU AR. ....	86
FIGURA 3.6 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ESTUDADAS EM PÓS-DESCARGA DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . ....	87
FIGURA 3.7 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA FORMA DOS PULSOS DE O <sub>2</sub> EM UM PLASMA DE AR. ONDE 4,5 V CORRESPONDE A 900 CM <sup>3</sup> /MIN DE AR E 1,67 V CORRESPONDE A 100 CM <sup>3</sup> /MIN DE O <sub>2</sub> . ....	88

---

---

FIGURA 3.8 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ESTUDADAS DIRETAMENTE NUMA DESCARGA DC PULSADA DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . ....	89
FIGURA 3.9 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS EM PORTA-AMOSTRA DE TEFLON. ....	90
FIGURA 3.10 – AMOSTRA DE AE DE ESPESSURA DE 4 MM. PORTA-AMOSTRA DE TEFLON. ....	91
FIGURA 3.10 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS EM PORTA-AMOSTRA DE SILÍCIO. ....	92
FIGURA 3.11 – FOTOMICROGRAFIA DE UMA CAMADA DE AE DEPOSITADA SOBRE UM SUBSTRATO DE SILÍCIO (Si/SiO <sub>2</sub> ). ....	92
FIGURA 3.13 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS REGIÕES SELECIONADAS NAS AMOSTRAS PARA SEREM ENVIADAS PARA ANÁLISE QUÍMICA. ....	94
FIGURA 4.1 – ESPECTRO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE UMA AMOSTRA DE ÁCIDO ESTEÁRICO DE 4 MM DE ESPESSURA ANTES DOS TRATAMENTOS POR PLASMA. ....	101
FIGURA 4.2 – ESPECTRO DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DAS AMOSTRAS DE AE EM ATMOSFERA DE AR OU DE O <sub>2</sub> ANTES DOS TRATAMENTOS POR PLASMA. ....	102
FIGURA 4.3 – TEMPERATURA DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA TEMPERATURA INICIAL DE TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . CAMADA DE AE DE 4 MM. ....	104
FIGURA 4.4 – EVOLUÇÃO DA VM E DA TVM EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO PARA T <sub>INÍCIO</sub> =60°C E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C. TRATAMENTOS REALIZADOS EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> EM AMOSTRAS COM CAMADAS DE AE DE 4 MM DE ESPESSURA E MASSA INICIAL DE ~1200 MG. ....	106
FIGURA 4.5 – EVOLUÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . CAMADA DE AE DE 4 MM DE ESPESSURA E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C. ....	107
FIGURA 4.6 – EVOLUÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . CAMADA DE AE DE 4 MM E T <sub>INÍCIO</sub> =60°C. ....	108
FIGURA 4.7 – ESPESSURA DE CAMADA MODIFICADA DE AE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA INICIAL DE TRATAMENTO (40 E 60°C) EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . TEMPO DE TRATAMENTO DE 120 MIN. CORTE TRANSVERSAL DO CENTRO DAS AMOSTRAS DE 4 MM. ....	111
FIGURA 4.8 – SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS APÓS 120 MIN DE TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . ESPESSURA DA CAMADA DE AE DE 0,5 MM E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C (A) E T <sub>INÍCIO</sub> =60°C (B). ....	111
FIGURA 4.9 – EVOLUÇÃO DA VM E DA TVM EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA INICIAL (40 E 60°C) E DO TEMPO DE TRATAMENTO (1 A 120 MIN) EM PD DE PLASMA DE AR-	

---

---

10%O <sub>2</sub> . CAMADA DE AE DE 0,5 MM DE ESPESSURA E MASSA INICIAL DE ~150 MG. .....	113
FIGURA 4.10 – EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE CAMADA DE 0,5 MM EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA TEMPERATURA INICIAL (40 OU 60°C) DE TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . ....	114
FIGURA 4.11 – NÚMERO MÉDIO DE ÁTOMOS DE CARBONO, HIDROGÊNIO E OXIGÊNIO DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS (REGIÃO A1- FIGURA 3.13) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C. ....	116
FIGURA 4.12 – NÚMERO MÉDIO DE ÁTOMOS DE CARBONO, HIDROGÊNIO E OXIGÊNIO DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA PROFUNDIDADE (REGIÃO A1,2,3 - FIGURA 3.13). TRATAMENTOS REALIZADOS EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA, TEMPO DE TRATAMENTO DE 90 MIN E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C. ....	117
FIGURA 4.13 – NÚMERO MÉDIO DE ÁTOMOS DE CARBONO, HIDROGÊNIO E OXIGÊNIO DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA E T <sub>INÍCIO</sub> =60°C. ....	119
FIGURA 4.14 – INTENSIDADE DOS PICOS DETERMINADOS POR SEC EM FUNÇÃO DO VE PARA O JOGO DE COLUNAS E5. TRATAMENTOS REALIZADOS EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> , AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C. ....	121
FIGURA 4.15 – INTENSIDADE DOS PICOS DETERMINADOS POR SEC EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO UTILIZANDO O JOGO DE COLUNA C5. TRATAMENTOS REALIZADOS EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> , AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C. ....	122
FIGURA 4.16 – INTENSIDADE DOS PICOS DETERMINADOS POR SEC EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO UTILIZANDO O JOGO DE COLUNA G5. TRATAMENTOS REALIZADOS EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> , AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C. ....	123
FIGURA 4.17 – EVOLUÇÃO TEMPORAL DAS DIFERENTES FRAÇÕES DE EXCLUSÃO, SEGUNDO O JOGO DE COLUNA UTILIZADO, APÓS TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C. ONDE VE É O VOLUME DE EXCLUSÃO. ....	124
FIGURA 4.18 – VM EM FUNÇÃO DA INTRODUÇÃO DE UM FLUXO SUPLEMENTAR DE AR OU DE O <sub>2</sub> EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA, MASSA INICIAL DE ~1200 MG, TEMPO DE TRATAMENTO DE 60 MIN E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C. .....	126
FIGURA 4.19 – EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA INTRODUÇÃO DE UM FLUXO SUPLEMENTAR DE O <sub>2</sub> (A) OU DE AR (B) EM PD DE	

---

---

PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA, TEMPO DE TRATAMENTO DE 60 MIN E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C.....	127
FIGURA 4.20 – SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS TRATADAS COM UM FLUXO SUPLEMENTAR DE 400 CM <sup>3</sup> /MIN DE O <sub>2</sub> (A,C) OU DE AR (B) EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA, TEMPO DE TRATAMENTO DE 60 MIN E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C. ....	128
FIGURA 4.21 – EVOLUÇÃO DA VM DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DE PULSO DA FONTE DE ALTA TENSÃO. TRATAMENTOS REALIZADOS EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> , TEMPO DE TRATAMENTO DE 60 MIN, MASSA INICIAL DE ~1200 MG E AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA. ....	129
FIGURA 4.22 – EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DA FONTE DE MICRO-ONDAS. TRATAMENTOS REALIZADOS EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> , TEMPO DE TRATAMENTO DE 60 MIN, MASSA INICIAL DE ~1200 MG E AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA. ....	130
FIGURA 4.23 – FOTOS DAS AMOSTRAS TRATADAS PULSANDO A FONTE DE MICRO-ONDAS (A) 100 Hz E (B) 250 Hz. TRATAMENTOS REALIZADOS EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> , TEMPO DE TRATAMENTO DE 60 MIN E AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA. ....	130
FIGURA 4.24 – EVOLUÇÃO DA VM E DA TVM EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> PARA UMA FREQUÊNCIA DA FONTE DE MICRO-ONDAS DE 500 Hz. MASSA INICIAL DE ~1200 MG E AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA. ....	132
FIGURA 4.25 – EVOLUÇÃO TEMPORAL DA TEMPERATURA PARA UMA FREQUÊNCIA DE 500 Hz E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C. TRATAMENTOS REALIZADOS EM PD DE PLASMA DE AR-O <sub>2</sub> , MASSA INICIAL DE ~1200 MG E AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA.....	134
FIGURA 4.26 – EVOLUÇÃO DA VM EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DE PULSO DO FLUXO DE O <sub>2</sub> , DOS TRATAMENTOS REALIZADOS EM PD. TEMPO DE TRATAMENTO DE 60 MIN, T <sub>INÍCIO</sub> =40°C, AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA E MASSA INICIAL DE ~1200 MG. ....	135
FIGURA 4.27 – EVOLUÇÃO TEMPORAL DA TEMPERATURA DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DE PULSO DO FLUXO DE OXIGÊNIO DOS TRATAMENTOS REALIZADOS EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . TEMPO DE TRATAMENTO DE 60 MIN, AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C.....	136
FIGURA 4.28 – EVOLUÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DE PULSO DO FLUXO DE OXIGÊNIO DOS TRATAMENTOS REALIZADOS EM PD. (A) 0,003 Hz, (B) 0,008 Hz E (C) 0,05 Hz. TEMPO DE TRATAMENTO DE 60 MIN, AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C. ....	138

---

---

FIGURA 4.29 – EVOLUÇÃO DA VM E DA TVM EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO PARA DUAS FREQUÊNCIAS DE PULSO DO FLUXO DE OXIGÊNIO, 0,004 E 0,008 HZ. $T_{\text{INÍCIO}}=40^{\circ}\text{C}$ . TRATAMENTOS REALIZADOS EM PD, AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA, $T_{\text{INÍCIO}}=40^{\circ}\text{C}$ E MASSA INICIAL DE $\sim 1200$ MG. ....	139
FIGURA 4.30 – EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO PARA DUAS FREQUÊNCIAS DE PULSO DO FLUXO DE OXIGÊNIO, 0,004 E 0,008 HZ. TRATAMENTOS REALIZADOS EM PD, AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA E $T_{\text{INÍCIO}}=40^{\circ}\text{C}$ . ....	140
FIGURA 4.31 – EVOLUÇÃO DA VM EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO PARA DUAS FREQUÊNCIAS DE PULSO DO FLUXO DE OXIGÊNIO, 0,008 E 0,0017 HZ. TRATAMENTOS REALIZADOS EM PD, AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA, MASSA INICIAL DE $\sim 1200$ MG, TEMPO DE TRATAMENTO DE 60 MIN. ....	141
FIGURA 4.32 – EVOLUÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO, UTILIZANDO UMA FREQUÊNCIA DE PULSO DO FLUXO DE $\text{O}_2$ DE 0,008 HZ. TRATAMENTOS REALIZADOS EM PD, AMOSTRAS DE 4 MM ESPESSURA E TEMPO DE TRATAMENTO DE 60 MIN. ....	142
FIGURA 4.33 – MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS ANTES E APÓS OS TRATAMENTOS EM PD DE PLASMA DE $\text{Ar-10\%O}_2$ . AMOSTRAS DE $\sim 0,3 \mu\text{m}$ DE ESPESSURA DE CAMADA E $T_{\text{INÍCIO}}=40^{\circ}\text{C}$ . ....	144
FIGURA 4.34 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA EVOLUÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA DE AE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE $\text{Ar-10\%O}_2$ . ....	145
FIGURA 4.35 – EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE $\text{Ar-10\%O}_2$ . AMOSTRAS DE $\sim 0,3 \mu\text{m}$ DE ESPESSURA DE CAMADA E $T_{\text{INÍCIO}}=40^{\circ}\text{C}$ . ....	146
FIGURA 4.36 – EVOLUÇÃO TEMPORAL DA VM E DE TVM DAS AMOSTRAS COM ESPESSURA DE CAMADA DE $0,3 \mu\text{m}$ . MASSA INICIAL DE $\sim 0,05$ MG E $T_{\text{INÍCIO}}=40^{\circ}\text{C}$ . ....	147
FIGURA 4.37 – RESULTADOS DE LDI-TOF-MS APÓS DEPÓSITO DE AE E ANTES DOS TRATAMENTOS EM PÓS-DESCARGA DE PLASMA DE $\text{Ar-10\%O}_2$ . AMOSTRAS DE $\sim 0,3 \mu\text{m}$ DE ESPESSURA DE CAMADA. ....	150
FIGURA 4.38 – ESPECTROS DE LDI-TOF-MS DE 0 A 350 U.M.A. DAS AMOSTRAS TRATADAS POR 3 MIN EM PD DE PLASMA DE $\text{Ar-10\%O}_2$ . 1x300 DISPAROS DE LASER. AMOSTRAS DE $\sim 0,3 \mu\text{m}$ DE ESPESSURA DE CAMADA E $T_{\text{INÍCIO}}=40^{\circ}\text{C}$ . ....	151
FIGURA 4.39 – ESPECTROS DE LDI-TOF-MS DE 80 A 100 U.M.A. DAS AMOSTRAS TRATADAS POR 3 MIN EM PD DE PLASMA DE $\text{Ar-10\%O}_2$ . INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE DISPAROS DE LASER, ONDE 5x30 FORNECE MAIS INFORMAÇÃO DA SUPERFÍCIE E 1x300 FORNECE MAIS INFORMAÇÃO DO NÚCLEO DAS GOTAS DE AE. AMOSTRAS DE $\sim 0,3 \mu\text{m}$ DE ESPESSURA DE CAMADA E $T_{\text{INÍCIO}}=40^{\circ}\text{C}$ . ....	153

---

---

FIGURA 4.40 – ESPECTROS DE LDI-ToF-MS DE 86,65 A 87,20 U.M.A. DAS AMOSTRAS TRATADAS POR 3 MIN EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE DISPAROS DE LASER, ONDE 5x30 FORNECE MAIS INFORMAÇÃO DA SUPERFÍCIE E 1x300 FORNECE MAIS INFORMAÇÃO DO NÚCLEO DAS GOTAS DE AE. AMOSTRAS DE ~0,3 μM DE ESPESSURA DE CAMADA E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C.....	154
FIGURA 4.41 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS DE Si/SiO <sub>2</sub> EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . AMOSTRAS DE ~0,3 μM DE ESPESSURA DE CAMADA E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C.....	155
FIGURA 4.42 – EVOLUÇÃO DOS QUATRO PRINCIPAIS COMPOSTOS IDENTIFICADOS POR XPS DAS AMOSTRAS TRATADAS EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . AMOSTRAS DE ~0,3 μM DE ESPESSURA DE CAMADA E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C.....	156
FIGURA 4.43 – EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÃO DOS COMPOSTOS QUE SE FORMAM EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> , DETERMINADA POR XPS PARA C(1s). AMOSTRAS DE ~0,3 μM DE ESPESSURA DE CAMADA E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C.....	157
FIGURA 4.44 – ESPECTRO DE XPS DO O(1s) DE UM SUBSTRATO DE SILÍCIO E DAS AMOSTRAS ANTES E APÓS TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . AMOSTRAS DE ~0,3 μM DE ESPESSURA DE CAMADA E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C.....	158
FIGURA 4.45 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DAS PRINCIPAIS REAÇÕES DE MODIFICAÇÃO DE AE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . .....	160
FIGURA 4.46 – EVOLUÇÃO TEMPORAL DA TEMPERATURA DAS AMOSTRAS DE HTC E DE AE TRATADAS EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA, MASSA INICIAL DE ~1200 MG E T <sub>INÍCIO</sub> =40 E 60°C.....	164
FIGURA 4.47 – EVOLUÇÃO TEMPORAL DA VM DAS AMOSTRAS DE HTC E DE AE TRATADAS EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA, MASSA INICIAL DE ~1200 MG E T <sub>INÍCIO</sub> =40 E 60°C.....	165
FIGURA 4.48 – TVM DAS AMOSTRAS DE HTC E DE AE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA E T <sub>INÍCIO</sub> =40 E 60°C.....	166
FIGURA 4.49 – EVOLUÇÃO DA VM DAS AMOSTRAS DE HTC E DE AE EM FUNÇÃO DE UM FLUXO SUPLEMENTAR DE GÁS INTRODUIDO EM PÓS-DESCARGA DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA, MASSA INICIAL DE ~1200 MG E T <sub>INÍCIO</sub> =40°C. ....	167
FIGURA 4.50 – FOTOS DAS AMOSTRAS DE HTC (A) E DE AE (B) APÓS 30 MIN DE TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA E T <sub>INÍCIO</sub> =40 E 60°C.....	168

---

---

FIGURA 4.51 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA SIMPLIFICADA DOS CAMINHOS DE REAÇÕES DE TRANSFORMAÇÃO DO HTC E DO AE TRATADOS EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . .....	168
FIGURA 4.52 – VM DAS AMOSTRAS DE HTC E DE AE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO EM PD DE PLASMA DE AR-10%O <sub>2</sub> . NO CASO DO HTC FOI UTILIZADO UM DUTY CYCLE DE 20%, ENQUANTO QUE NO CASO DO AE FOI UTILIZADO UM DUTY CYCLE DE 50%. AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA, MASSA INICIAL DE ~1200 MG E T <sub>INÍCIO</sub> =40 E 60°C. ....	171
FIGURA 4.53 – A) EVOLUÇÃO DA VM EM FUNÇÃO DO T <sub>ON</sub> PARA DUAS TEMPERATURAS (40 E 60°C), B) EVOLUÇÃO DA CORRENTE FORNECIDA PELA FONTE DE ALTA TENSÃO EM FUNÇÃO DO T <sub>ON</sub> . TEMPO DE TRATAMENTO DE 40 MIN, FLUXO DE GÁS DE 100 CM <sup>3</sup> /MIN (DDCP DE AR-10%O <sub>2</sub> ), AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA E MASSA INICIAL DE ~1200 MG. ....	172
FIGURA 4.54 – A) EVOLUÇÃO DA VM EM FUNÇÃO DO FLUXO DE GÁS, B) CORRENTE DA FONTE DE ALTA TENSÃO EM FUNÇÃO DO FLUXO DE GÁS. DDCP DE AR-10%O <sub>2</sub> , TEMPO DE TRATAMENTO DE 40 MIN, TEMPERATURA DE 60°C, AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA E MASSA INICIAL DE ~1200 MG. ....	174
FIGURA 4.55 – EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO EM UMA DDCP DE AR E AR-10%O <sub>2</sub> . AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA. ....	175
FIGURA 4.56 – EVOLUÇÃO DA VM E DA TVM EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO EM UMA DDCP DE AR E AR-10%O <sub>2</sub> . FLUXO DE GÁS DE 100 CM <sup>3</sup> /MIN, TEMPERATURA DE TRATAMENTO DE 60°C, T <sub>ON</sub> DE 90 μS, AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA E MASSA INICIAL DE ~1200 MG.....	176
FIGURA 4.57 – EVOLUÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO EM UMA DDCP DE AR-10%O <sub>2</sub> . AMOSTRAS DE 4 MM DE ESPESSURA, TEMPERATURA DE 60°C, FLUXO DE GÁS DE 100 CM <sup>3</sup> /MIN E T <sub>ON</sub> DE 90 μS.....	178
FIGURA 4.58 – PRINCIPAIS REAÇÕES COM O AE SUBMETIDO A UMA DDCP DE OXIGÊNIO (HODDY <i>ET AL.</i> , 2006; WERTHEIMER <i>ET AL.</i> , 1999). ....	180
FIGURA A1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR DE PLASMA COM FONTE DC PULSADA PARA TRATAMENTOS EM PÓS-DESCARGA.....	199
FIGURA A2 – DESENHO EM 3D DO REATOR DE PLASMA COM FONTE DC PULSADA PARA TRABALHOS EM PÓS-DESCARGA.....	200
FIGURA A3 – RESULTADOS DE VARIAÇÃO DE MASSA DAS AMOSTRAS TRATADAS EM PÓS-DESCARGA. REATOR DE PLASMA COM FONTE DC PULSADA. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: AR-10%O <sub>2</sub> ; FLUXO DE 1000 CM <sup>3</sup> /MIN; DDP DE 500 V; T <sub>ON</sub> DE 470 μS; T <sub>OFF</sub> DE 470 μS; PRESSÃO DE 3 TORR; 400 MM DA DESCARGA; T <sub>INÍCIO</sub> =40°C.....	202

---



---

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – PRINCIPAIS ADITIVOS EMPREGADOS EM ÓLEOS MINERAIS E SINTÉTICOS (MURILLO, 2006). .....	41
TABELA 2.2 – PRINCIPAIS CONSTITUINTES DE ÓLEOS LUBRIFICANTES (MURILLO, 2006). 42	
TABELA 3.1 - PROPRIEDADES DO ÁCIDO ESTEÁRICO.....	81
TABELA 4.1 - PARÂMETROS UTILIZADOS PARA PULSAR A FONTE DE MICRO-ONDAS. ....	129
TABELA 4.2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO DE SILÍCIO OBTIDA POR XPS ANTES DO DEPÓSITO DE AE. ....	149
TABELA 4.3 - LISTA DOS POSSÍVEIS COMPOSTOS CORRESPONDENTES AOS PICOS IDENTIFICADOS NAS FIGURAS 4.36 A 4.39 POR LDI-ToF-MS. ....	152



---

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE – Ácido Esteárico  
DC – *Direct-Current* (Corrente Contínua)  
DDCP – Descarga DC Pulsada  
eV – Elétron Volt  
HTC – Hexatriacontano  
PD – Pós-Descarga  
PEAPM – Polietileno de Alto Peso Molecular  
TA – Taxa de Ataque  
 $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  – Temperatura Inicial de Tratamento de  $40^{\circ}\text{C}$   
 $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  – Temperatura Inicial de Tratamento de  $60^{\circ}\text{C}$   
TVM – Taxa de Variação de Massa  
UV - Ultravioleta  
VM – Variação de Massa  
VUV – Ultravioleta no Vácuo



---

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b>	<b>31</b>
1.1.	INTRODUÇÃO	32
1.2.	OBJETIVO GERAL	35
1.3.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>37</b>
2.1.	INTRODUÇÃO	38
2.2.	LIMPEZA DE SUPERFÍCIES	38
2.2.1.	<i>Definição de Superfície</i>	38
2.2.2.	<i>Processos de Limpeza Comumente Utilizados</i>	43
2.2.3.	<i>Novas Soluções para Limpeza</i>	45
2.3.	LIMPEZA A PLASMA	47
2.4.	MECANISMOS DE INTERAÇÃO	55
2.4.1.	<i>Interação das Espécies O<sub>2</sub> e O (excitadas ou não) com Molécula Orgânica</i>	56
2.4.2.	<i>Interação de Plasma de Ar ou O<sub>2</sub> com Molécula Orgânica</i>	72
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>79</b>
3.1.	INTRODUÇÃO	80
3.2.	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	80
3.2.1.	<i>Material de Estudo</i>	80
3.2.2.	<i>Montagem Experimental</i>	82
3.2.2.1.	<i>Reator com Fonte de Micro-ondas</i>	82
3.2.2.2.	<i>Reator com Fonte DC Pulsada</i>	84
3.2.3.	<i>Condições Experimentais</i>	85
3.2.4.	<i>Condições Experimentais em Pós-descarga</i>	86
3.2.5.	<i>Condições Experimentais em Descarga</i>	89
3.2.6.	<i>Preparação das Amostras</i>	90
3.3.	ANÁLISES	93
3.3.1.	<i>Variação de Massa e Taxa de Variação de Massa</i>	93
3.3.2.	<i>Análise Química</i>	93
3.3.3.	<i>Cromatografia de Permeação em Gel (SEC)</i>	94
3.3.4.	<i>Análises por Desorção/Ionização por Laser Utilizando Um Espectrômetro de Massa por Tempo de Voo (LDI-ToF-MS)</i>	95
3.3.5.	<i>Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)</i>	95
3.3.6.	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	96
3.3.7.	<i>Análise Térmica Diferencial (DTA)</i>	96

---

3.3.8.	<i>Microscopia Ótica (MO)</i>	96
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>99</b>
4.1.	INTRODUÇÃO	100
4.2.	RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS EM PÓS-DESCARGA	102
4.2.1.	<i>Efeito da Temperatura Inicial e do Tempo de Tratamento</i>	102
4.2.1.1.	<i>Análises de Composição Química</i>	115
4.2.1.2.	<i>Análises por Cromatografia de Permeação em Gel (SEC)</i>	120
4.2.2.	<i>Efeito de um Fluxo Suplementar de O<sub>2</sub> ou de Ar em Pós-descarga e da Frequência da Fonte de Micro-ondas</i>	125
4.2.3.	<i>Efeito da Frequência de Pulso do Fluxo de O<sub>2</sub></i>	134
4.2.4.	<i>Ácido Esteárico Depositado Sobre Silício</i>	143
4.2.4.1.	<i>Análises por LDI-ToF-MS e XPS</i>	148
4.2.5.	<i>Interação da Pós-descarga de Plasma de Ar-O<sub>2</sub> com Ácido Esteárico</i>	159
4.2.6.	<i>Comparação do Comportamento do AE e do HTC Tratados em Pós-Descarga</i>	163
4.3.	RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS EM DESCARGA DC PULSADA.	171
4.3.1.	<i>Efeito da Temperatura e da Potência.</i>	171
4.3.2.	<i>Efeito do Fluxo de Gás.</i>	173
4.3.3.	<i>Efeito do Tempo</i>	174
4.3.4.	<i>Análise de Composição Química</i>	177
4.3.5.	<i>Interação Plasma de Ar-O<sub>2</sub> com Ácido Esteárico</i>	178
4.4.	DISCUSSÃO GERAL DO CAPÍTULO	181
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>185</b>
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>188</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>189</b>
	<b>ANEXO 1 – CONSTRUÇÃO DE UM REATOR DE PLASMA COM FONTE DC PULSADA PARA TRABALHOS EM PÓS-DESCARGA</b>	<b>199</b>

---

# CAPÍTULO 1

## **Introdução e Objetivos**

[Aprender é a única coisa  
de que a mente nunca se  
cansa, nunca tem medo.  
*Leonardo da Vinci*]

## 1.1. Introdução

A realização de tratamentos superficiais em componentes que necessitam de melhora em resistência mecânica (ex: fadiga, dureza), química (ex: corrosão) e tribológica (ex: desgaste adesivo, abrasivo e erosivo), visa adequar um dado componente a uma dada aplicação (Cohen *et al.*, 1986). Um dos problemas na realização de tratamentos superficiais é a sensibilidade que estas técnicas apresentam quanto à contaminação presente na superfície a ser tratada.

O emprego de um tratamento efetivo de limpeza para remoção dos contaminantes tem papel fundamental na etapa de tratamento superficial, e se reflete no desempenho do produto final (Ames e Chelli, 2004; Berkel, 2008; Cohen *et al.*, 1986). Os contaminantes frequentemente encontrados nas superfícies metálicas são de origem orgânica, como por exemplo, óleos e graxas. Tais contaminantes são provenientes dos processos de fabricação, onde são utilizados meios lubrificantes, antioxidantes, refrigerantes, etc.

Devido à crescente preocupação com o meio ambiente, buscam-se novas tecnologias menos poluentes para a realização de processos de limpeza. Entretanto, ainda são utilizados banhos químicos com cloro-fluor-carbono (CFC) e hidrocarbonetos clorados (CHCs) para a realização de limpeza. Tais banhos químicos estão entrando em desuso devido, principalmente, a convenção de Montreal de 1988, na qual o uso de produtos químicos foi proibido na Europa e nos países em desenvolvimento seu uso dever ser eliminado até o ano 2040 (Belkind *et al.*, 1996; Grun, 1995; Petasch *et al.*, 1997).

Dentre os meios alternativos para a realização de limpeza que visam agredir menos o meio ambiente estão os fluidos supercríticos, os agrossolventes, a laser e a plasma. Tais métodos encontram-se em desenvolvimento e se tornam ferramentas cada vez mais importantes na limpeza de superfícies. Dentre estes métodos, o processo a plasma apresenta grande potencial.

Os benefícios da utilização de plasma a baixa pressão são investigados desde meados de 1920. Muitas características promissoras deste tipo de tecnologia são encontradas e novas tecnologias baseadas em plasma ganham destaque industrialmente. Após a década de 30, plasmas a baixa pressão são utilizados para tratamentos de ataque e revestimento de superfícies (Grun, 1995; Petasch *et al.*, 1997).



A grande variedade de modificações superficiais que podem ser obtidas por plasma a baixa pressão, bem como aspectos ambientais e econômicos, fazem crescer o interesse pela utilização desta tecnologia. Dentre as aplicações possíveis pode-se citar o processo de nitretação, enriquecimento de superfícies, esterilização de materiais hospitalares e modificação de partes plásticas para posterior processo de pintura. Recentemente o processo de plasma a baixa pressão ganha mercado na limpeza de superfícies contaminadas por material orgânico (Petasch *et al.*, 1997).

Além de menos poluente, a tecnologia de plasma apresenta outras vantagens, tais como: a possibilidade de limpeza de peças produzidas por metalurgia do pó, sendo que o plasma penetra em poros que seriam impossíveis de serem acessados por soluções (Santos *et al.*, 2004; Santos *et al.*, 2005); as peças saem totalmente secas e; os custos com reciclagem de banhos químicos são eliminados (Belkind *et al.*, 1995; Petasch *et al.*, 1997).

Na figura 1.1 é mostrado simplificado o processo de limpeza a plasma (Berkel, 2008). Observa-se por esta figura que após a reação do contaminante (filme orgânico) com as espécies ativas do plasma, formam-se produtos voláteis que são removidos pelo fluxo de gás. Os produtos desta reação podem ser radicais, íons, átomos e moléculas. A eficiência do processo de limpeza a plasma depende do tipo de gás utilizado (Ar, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, etc.), das propriedades da superfície a ser limpa, do tipo de descarga utilizada (Corrente Contínua, Micro-ondas, Radio Frequência, etc.) e das propriedades do contaminante (Kersten *et al.*, 1996).

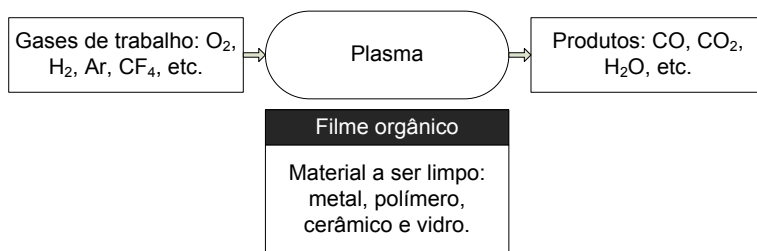


Figura 1.1 - Limpeza a plasma de material orgânico: transformação de filmes finos (líquido ou sólido) em compostos voláteis (Berkel, 2008).

O estudo da degradação de moléculas orgânicas por plasma é de fundamental importância, neste sentido o LABMAT vem desde 1990 estudando a aplicação de descargas elétricas pouco ionizadas para o tratamento, processamento, extração de ligantes e limpeza de materiais sinterizados (Klein *et al.*, 2003 a, b; Muzart *et al.*, 1997; Muzart *et al.*, 2001; Muzart, 2004). No entanto, o processo de limpeza de superfícies é bastante complexo e se faz necessário estudar os mecanismos envolvidos neste processo.

Dentro da tecnologia de plasma, pode-se conduzir o processo de limpeza tendo o componente disposto sobre o cátodo, sobre o anodo, em potencial flutuante ou ainda em pós-descarga (PD). Dependendo da região (catodo, anodo, etc.) uma ou outra espécie participa do processo de limpeza. Quando, por exemplo, o processo é realizado em PD, este permite o estudo separado da interação das espécies neutras (excitadas ou não) com o contaminante (Belmonte *et al.*, 2005; Mafra *et al.*, 2008 a, b). Já quando o processo é realizado em descarga, além das espécies quimicamente ativas, tem-se também a interação com as espécies carregadas (íons e elétrons) e fótons.

Alguns trabalhos foram realizados com o objetivo de elucidar como ocorre o processo de limpeza a plasma (Hody, 2004; Murillo, 2006; Mafra, 2008). Alguns destes trabalhos foram realizados em PD de plasma de Ar-O<sub>2</sub> e outros foram realizados em descarga de plasma de Ar-O<sub>2</sub>. Nestes casos, foi utilizada uma molécula padrão (hexatriacontano) como material de estudo, a qual possui uma cadeia linear com ligações simples C-C e C-H. Através dos resultados foi possível identificar alguns mecanismos de interação que auxiliam no entendimento do processo de limpeza. Entretanto, muito ainda se tem a pesquisar para melhor compreender e para aperfeiçoar o processo de limpeza a plasma.

Pelos trabalhos realizados por Santos *et al.* (2004 e 2005) e Silveira *et al.* (2008), onde foi utilizado plasma de H<sub>2</sub>, pode-se identificar que a função dos elétrons é quebrar as ligações C-C de moléculas orgânicas. Os radicais formados reagem com hidrogênio, impedindo que as ligações quebradas se reconstituam ou que ocorra ramificação. Desta forma, por sucessivos passos acabam sendo formados compostos voláteis. Entretanto, não existe a discussão da influência dos íons e dos fótons.

A complexidade dos contaminantes orgânicos e a grande variedade de espécies reativas geradas no plasma são fatores que dificultam a compreensão dos mecanismos de interação de contaminantes orgânicos com as espécies presentes em plasma, existindo ainda muitas lacunas na compreensão dos fenômenos pelos quais o plasma ataca e modifica tais contaminantes.

## 1.2. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é propor os mecanismos de interação entre as espécies ativas presentes em PD e em descarga DC pulsada de plasma de Ar e Ar-O<sub>2</sub> com ácido esteárico e avaliar a influência dos principais parâmetros de tratamento sobre estes mecanismos.

## 1.3. Objetivos Específicos

Abaixo são apresentados os principais objetivos específicos necessários para se chegar ao objetivo geral:

- ❖ Estudar o efeito da temperatura inicial de tratamento. Este estudo permite identificar através da variação de massa, se o material sofre decomposição ou funcionalização pelas espécies presentes em pós-descarga;
- ❖ Analisar a composição química das amostras tratadas, o que permite a identificação de quais elementos são removidos e se ocorre a funcionalização por oxigênio;
- ❖ Utilizar a técnica de cromatografia para identificar se o material de estudo sofre quebra ou ramificação de suas cadeias carbônicas;
- ❖ Uma vez realizado os objetivos anteriores e, já conhecendo o comportamento do material, alterar alguns parâmetros principais, tais como a frequência de pulso da fonte de alta tensão e a frequência de pulso do fluxo de oxigênio e, assim, conseguir controlar o processo de decomposição e funcionalização;
- ❖ Pulsando o fluxo de oxigênio (onde se consegue um bom controle da temperatura), estudar o efeito da temperatura de tratamento;

- ❖ Comparar os resultados obtidos para o ácido esteárico com os resultados obtidos para o hexatriacontano. Isto permite avaliar a influência da função ácida no processo de decomposição e funcionalização do ácido esteárico e do hexatriacontano;
- ❖ Conhecido o comportamento do ácido esteárico na presença de O e O<sub>2</sub> (excitados ou não), realizar experimentos dentro de uma descarga DC pulsada, onde a presença de íons, elétrons e fótons modifica o comportamento das amostras de ácido esteárico quanto ao processo de funcionalização e decomposição.

# CAPÍTULO 2

## **Revisão Bibliográfica**

[O desejo do saber é  
natural aos homens bons.  
*Leonardo da Vinci*]

## **2.1. Introdução**

Neste capítulo 2, após a definição de uma superfície metálica e o que se entende por uma superfície adequada para receber um revestimento, são apresentados os principais métodos de limpeza comumente utilizados e as novas soluções para limpeza. Estes processos são apresentados sucintamente, pois nesta tese o maior interesse está relacionado aos mecanismos de interação de moléculas orgânicas com as espécies presentes em plasma a baixa pressão.

O estudo de tais métodos comumente utilizados permite identificar os problemas atuais dos procedimentos existentes e, assim, observar onde os ditos métodos alternativos, como o processo a plasma, podem ser utilizados para substituição dos métodos convencionais. Já dentro da tecnologia de plasma, primeiramente são abordadas as características desta técnica para, na sequência, entrar em mecanismos de interação.

Sendo uma parte dos experimentos realizados em pós-descarga, são apresentados os principais mecanismos de interação entre moléculas orgânicas com oxigênio. Tais trabalhos dão suporte para se entender os mecanismos de interação quando moléculas orgânicas são degradadas dentro de uma descarga de plasma de oxigênio.

Durante a apresentação dos mecanismos de interação são apresentados também alguns trabalhos relacionados à alteração dos principais parâmetros de tratamento para a degradação em ambiente de plasma e que alteram os mecanismos de interação. Tais trabalhos auxiliaram no entendimento e direcionamento dos experimentos realizados nesta tese de doutorado.

## **2.2. Limpeza de Superfícies**

### **2.2.1. Definição de Superfície**

Dentro do conceito de metalurgia, a noção de superfície se aplica a certo volume de material e, não leva em consideração a definição matemática do termo<sup>1</sup>. Neste trabalho, a definição de superfície adotada é aquela definida metalurgicamente, pois as interações dentro de um processo de limpeza ocorrem em um determinado volume de material.

---

<sup>1</sup> Em matemática o termo superfície se refere a uma área.

Primeiramente, para se entender onde os processos de limpeza devem atuar para se ter uma superfície limpa para receber um determinado revestimento, é preciso definir o que se entende pelo estado de uma superfície. Para os materiais metálicos, o estado de uma superfície é dependente das transformações mecânicas, térmicas ou químicas que um determinado material sofre até chegar à forma de um componente. De uma maneira simplificada pode-se descrever o estado de uma superfície metálica apresentando as características químicas e estruturais em função das diferentes camadas que podem constituir-la (Figura 2.1) (Rabinowicz, 1965; Mital, 1979). Desta forma, em uma superfície metálica pode haver:

- ❖ Uma camada alterada, que pode ser proveniente de algum tratamento mecânico, onde o resultado final é a deformação plástica da superfície, e/ou decorrente de algum tratamento térmico superficial.
- ❖ Uma camada de reação, a qual pode ser entendida como a conversão superficial do material, por exemplo, em óxidos, sulfetos, nitretos, carbonetos, hidretos ou ainda sais (sulfatos, carbonatos, cloretos) seguido de um início de corrosão. Os óxidos são praticamente inevitáveis no momento em que as superfícies metálicas são expostas ao ar ambiente. A espessura desta camada se estende de alguns nanômetros até vários micrometros.
- ❖ Uma camada de gás e de partículas dispersas, podendo esta ser fisicamente ligada à superfície. A origem se encontra principalmente dentro do ambiente em que se encontra o material.
- ❖ Uma camada de contaminante, sendo geralmente constituída de resíduos orgânicos (graxas, óleos, lubrificantes, hidrocarbonetos, etc.). Nesta camada pode haver a presença de partículas provenientes do ar ambiente. Na extremidade externa desta camada pode haver hidróxidos metálicos pela exposição das peças ao ar atmosférico.

A remoção de uma ou de outra camada depende da aplicação desta superfície após o processo de limpeza. Estudos cristalográficos, de catálise ou de absorção, admitem somente frações de monocamadas de partículas contaminantes. De uma forma geral, a junção ou adesão de

superfícies aceita uma contaminação mais grosseira. A deposição de um revestimento sobre um substrato necessita, algumas vezes, da presença de uma camada intermediária de uma dada natureza. Um exemplo deste último seria a funcionalização por oxigênio e/ou nitrogênio de superfícies poliméricas para melhorar a adesão de camadas metálicas.

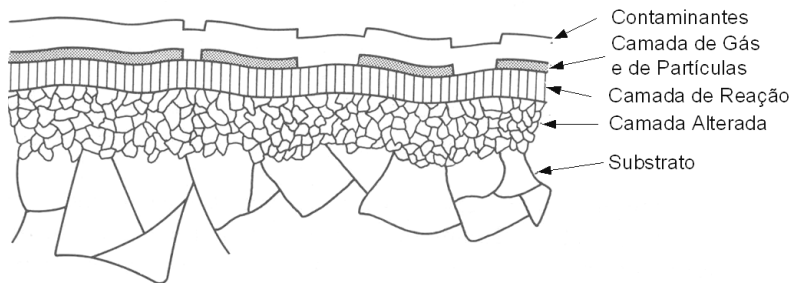


Figura 2.1 - Representação esquemática do possível estado de uma superfície metálica (Rabinowicz, 1965).

De uma forma geral, o processo de limpeza para a realização de tratamentos de superfícies metálicas consiste em remover a camada de contaminante, a de gás e de partículas dispersas e a de reação. Estas camadas não são sempre claramente delimitadas, as transições dependem das condições de tratamento e podem conduzir a interfaces de espessuras não negligenciáveis.

A partir deste ponto todo o trabalho tratará da remoção da camada de contaminante, uma vez que nesta tese de doutorado estudou-se os mecanismos de interação de plasma de Ar e Ar-O<sub>2</sub> com uma camada contaminante constituída de ácido esteárico (AE).

Normalmente uma camada de contaminante é composta de lubrificantes utilizados dentro da metalurgia, os quais são na maioria fabricados a partir de óleos minerais, derivados do petróleo bruto e de óleos sintéticos. Na Tabela 2.1 é apresentada a composição dos principais aditivos, sendo a composição dos óleos lubrificantes apresentada na Tabela 2.2. Observa-se por estas tabelas que a composição química dos lubrificantes engloba vários tipos de cadeias carbônicas, compostas por anéis aromáticos, duplas ligações, ligações simples, etc.



Tabela 2.1 – Principais aditivos empregados em óleos minerais e sintéticos (Murillo, 2006).


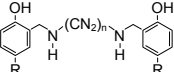
Aditivos	Nomes químicos	Fórmulas
Anti-desgaste, Anti-oxidante	Ditiofosfato metálico (Zn, Mo, etc)	$\left[ \begin{array}{c} \text{OR} \\ \text{RO}-\text{P}-\text{S}^- \\ \text{S} \end{array} \right]_n \text{M}^{n+}$ $\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R}'-\text{N}-\text{C}-\text{S}^- \\ \text{O} \end{array} \right]_n \text{M}^{n+}$
	Ditiocarbamato metálico (Zn, Mo, etc)	
Modificadores de fricção	Ditiofosfato de molibdênios Ditiocarbamato de molibdênio	M=Zn, Ni, Ag, Mo, Al, etc; R=alquila ou arila; n=1, 2 ou 3
Detergentes	Sulfonatos e fenatos metálicos	$\left[ \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \right]_n \text{M}^{n+}$ $\left[ \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}^- \right]_n \text{M}^{n+}$
	Tiofosfato metálico	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \text{R}-\text{P}-\text{S}-\text{P}-\text{R} \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array} \right]_n \text{M}^{2+}$
	Salicilato metálico	$\left[ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^- \end{array} \right]_n \text{M}^{n+}$ M=Ca, Mg, Na, Zn, Al, etc; n=1, 2 ou 3
Dispersantes	Succinimida	 R=cadeia polibutena R'=cadeia carbônica com função amida
	Bases de Mannich	
Inibidores de corrosão	Ditiofosfato metálico (Zn, Mo, etc)	$\left[ \begin{array}{c} \text{OR} \\ \text{RO}-\text{P}-\text{S}^- \\ \text{S} \end{array} \right]_n \text{M}^{n+}$ $\left[ \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R}'-\text{N}-\text{C}-\text{S}^- \\ \text{O} \end{array} \right]_n \text{M}^{n+}$ $\left[ \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \right]_n \text{M}^{n+}$ M=Zn, Ni, Ag, Mo, Al, etc; R=alquila ou arila; n=1, 2 ou 3
	Ditiocarbamato metálico (Zn, Mo, etc)	
	Sulfonato metálico Terpenos	
Modificadores de viscosidade	Polimetacrilato Poliolefinas	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{-C-CH}_2\text{-} \\ \text{O} \quad \text{C} \quad \text{OR} \end{array} \right]_n$ $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{-C-CH}_2\text{-} \\ \text{R} \end{array} \right]_n$
Anti-espumante	Siloxanos Policrilatos	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\   \\ \text{O} \\ \text{R}_2-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{R}_4 \\   \\ \text{O} \\ \text{R}_3 \end{array}$ $\left[ \begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2\text{-} \\ \text{O} \quad \text{C} \quad \text{OH} \end{array} \right]_n$

Tabela 2.2 – Principais constituintes de óleos lubrificantes (Murillo, 2006).

Óleo de base (70 a 95%)		Aditivos (5 a 30%)
Óleo Mineral		
→Parafínicos		Antidesgastantes
→Naftalênicos		Antioxidantes
→Aromáticos		Detergentes
		Dispersantes
Óleo sintético	+	Inibidores de corrosão
→Polialfaolefinas		Modificadores de viscosidade
→Ésteres alifáticos		Modificadores de atrito
→Ésteres fosfóricos		Antiespumantes
→Silicone		
→Poliglicóis		

A gama de possibilidades de composição química dos lubrificantes, apresentada nas Tabelas 2.1 e 2.2, dificulta o processo de limpeza, pois um determinado método pode ser eficiente para um processo e não ser eficiente para outro processo.

Na Tabela 2.3 são apresentadas algumas ligações covalentes presentes em alguns meios lubrificantes. Observa-se por esta tabela que dependendo do tipo de ligação, um determinado contaminante pode ser mais difícil de ser removido do que outro contaminante.

Para um processo de limpeza ser eficiente, considerando que cada tipo de cadeia carbônica segue um caminho de reação, deve-se anteriormente a aplicação de tal método conhecer os caminhos reacionais. Desta forma, pode-se alterar os parâmetros de tratamento para se chegar ao êxito ao final do processo.

Qualquer que seja o processo de limpeza utilizado, a preparação da superfície demanda como etapa preliminar o conhecimento de seu histórico e, portanto, da natureza dos diferentes contaminantes em potencial. Conhecendo a superfície a ser limpa, pode-se seguir as seguintes etapas para a realização do processo de limpeza:

- ❖ Escolha de um método para eliminar os contaminantes;
- ❖ Definição e utilização de um procedimento;
- ❖ Definir um critério de êxito;
- ❖ Validação do procedimento, sendo o objetivo alcançar um estado de referência reprodutível.

Tabela 2.3 – Algumas ligações covalentes presentes em meios lubrificantes (Canevarolo Jr, 2006).

Ligação	Energia de ligação com (kcal/mol)	Estabilidade da ligação com relação à ligação C-C
C≡N	213	Mais estável
C≡C	194	
C=O	171	
C=N	147	
C=C	147	
C-F	120	
C=S	114	
O-H	111	
C-H	99	
N-H	93	
C-O	84	
C-C	83	Mais instáveis
S-H	81	
C-Cl	79	
C-N	70	
O-O	33	

Uma vez conhecido o estado de uma superfície metálica, pode-se conduzir a limpeza através de diversos processos. Tais processos, ditos aqui como “comumente utilizados” são apresentados na próxima seção.

### 2.2.2. Processos de Limpeza Comumente Utilizados

A limpeza de uma superfície pode ser realizada por processos físicos ou químicos. Pelos processos físicos a superfície da peça sofre a projeção de elementos sólidos acompanhados de água, vapor ou simplesmente a seco, sendo a intensidade destes de acordo com: o agente removedor; as características mecânicas do material constituinte da superfície a ser limpa e; a sua geometria. Neste caso, a limpeza pode ser feita também por ultrassom ou por polimento. Dentre os processos físicos de limpeza atuais, pode-se citar:

- ❖ Projeção de elementos sólidos, onde a superfície da amostra é bombardeada por areia, granalha de aço ou de cerâmica. Devido a isso, pode surgir microtrincas e/ou uma camada modificada mecanicamente na superfície do material (ex.: deformação plástica).
- ❖ Ultrassom, onde as peças são imersas em um líquido onde se propagam ondas ultra-sônicas com frequência de 20 a 180 kHz. Neste caso ocorre o desenvolvimento de cavitação (surgimento e colapso de minúsculas gotas dentro do líquido) que provoca o desenvolvimento de forças que induzem a microjatos de líquidos. Sob a influência desses movimentos turbulentos, os contaminantes da superfície são dispersos no líquido. Pode-se ainda adicionar um solvente como líquido de trabalho para se ter melhor eficiência no processo de limpeza.
- ❖ Polimento, neste caso a superfície da amostra é passada várias vezes sob materiais abrasivos com granulometria diferentes. Isto limpa a superfície, entretanto, modifica a rugosidade da mesma.

Pela via química, os componentes são sucessivamente mergulhados em tanques contendo desengordurantes, desoxidantes, solventes (para remoção de tintas) e outros componentes químicos, sendo estes de acordo com as características dos contaminantes que devem ser removidos. Os processos químicos de limpeza podem ser divididos em três categorias (Raymond, 2001):

- ❖ Sistema não aquoso, onde são utilizados solventes halogênicos como os monoclorotrifluoretanos (HCFC 141 b, HFC, FC, HFE) e solventes não halogênicos (álcool e éter de glicol). Os HCFC que estão nos últimos anos substituindo o CFC-113, são os mais utilizados para a realização de limpeza de precisão. Entretanto, os mesmos devem ser descartados progressivamente em razão de seu potencial de degradação do ozônio, além de serem cancerígenos. Os HFCs de ponte dupla e os HFEs ( $C_4F_9OCH_3$ ) da empresa 3M podem substituir os HCFCs, mas eles têm um potencial sobre o aquecimento da atmosfera, no restante os HFEs são menos prejudiciais ao meio ambiente. Os alcoóis inflamáveis e os éteres de glicol tóxicos são pouco utilizados em limpeza.

- ❖ Sistema semi-aquoso, caracterizados pela utilização de terpenos, hidrocarbonetos e éteres. Os terpenos são inflamáveis e odorantes, os hidrocarbonetos são pouco voláteis e são eliminados por lavagem a água, e os resíduos gerados necessitam de tratamento para serem descartados.
- ❖ Sistema aquoso, um exemplo seria a utilização de água deionizada, água com detergente, água com álcool. Água deionizada tem um pequeno poder de molhabilidade se comparado com solventes clássicos. Todos esses sistemas aquosos são pouco utilizados em limpeza de precisão devido ao efeito corrosivo sobre os substratos e geração de poluentes aquosos.

A utilização de sistemas líquidos encontra dificuldade na limpeza de peças porosas uma vez que o líquido pode impregnar o material, o que tornaria difícil sua retirada. Outro exemplo seria na fabricação de componentes eletrônicos, onde a utilização de banhos químicos poderia degradar regiões metálicas dos componentes.

Esses processos, mecânico e químico, podem ser combinados para se obter uma limpeza mais eficiente. Tais processos poderão demorar alguns dias de acordo com as camadas, natureza e quantidade de contaminantes a remover, dependendo, também, da eficiência dos compostos químicos utilizados (quanto mais saturados menor a sua eficiência).

Com a crescente tendência em poluir menos, as indústrias procuram solventes menos agressivos ao meio ambiente para a realização do processo de limpeza. Surgem desta forma novas soluções para limpeza, sendo estas apresentadas na próxima seção.

### 2.2.3. Novas Soluções para Limpeza

Dentre as novas soluções para limpeza, algumas delas são mais exploradas do que outras, tais como os agro-solventes, os fluidos supercríticos, a laser e a plasma (Raymond, 2001):

- ❖ Fluidos Supercríticos (Chih *et al.*, 2007), consiste da utilização de CO<sub>2</sub> a pressão e temperatura suficientemente altas para ultrapassar o ponto crítico. Acima deste, o CO<sub>2</sub> não pode mais ser liquefeito e seu estado físico passa a ser descrito como um

fluido com propriedades intermediárias entre líquido e gás. Nestas condições o CO<sub>2</sub> se assemelha um pouco a um líquido, mas conserva uma propriedade importante dos gases (baixa viscosidade). Assim, o CO<sub>2</sub> supercrítico flui com facilidade sob as partículas e consegue expeli-las mecanicamente de modo mais eficaz do que qualquer produto químico líquido. As tecnologias sem solventes orgânicos permitem evitar os riscos tóxicos, a emissão de compostos orgânicos voláteis e de poeira. Permitem também um menor consumo de água. No que diz respeito aos aspectos superficiais dos materiais, estas tecnologias permitem uma melhor proteção contra a oxidação e a corrosão. O problema principal dos fluidos supercríticos é seu alto custo de implantação;

- ❖ Agro-Solventes são ésteres de ácidos orgânicos fermentados. Os ácidos são biossintetizados por micro-organismos dentro de substratos com os derivados de amido e esterificado por álcool. Eles são caracterizados por um alto poder solvente devido à forte polaridade da função, alta volatilidade e inflamabilidade, e um índice nulo de potencial de degradação do ozônio. Esta família está de acordo com as normas de segurança e ambientais, e não necessitam de modificações importantes dos equipamentos atuais para sua utilização;
- ❖ Laser (Chih *et al.*, 2007), também conhecido como DLC (*Dry Laser Cleaning* – Lavagem a Seco por Laser), consiste em um processo de limpeza sem contato. Neste, o laser que chega até a superfície faz com que as partículas sejam pulverizadas como se as mesmas sofressem um processo de sopro;
- ❖ Limpeza a Plasma (Petasch *et al.*, 1997; Muzart *et al.*, 1997; Muzart *et al.*, 2001), esta é uma técnica de limpeza a seco, ou seja, sem os inconvenientes do processo a úmido. Sua principal aplicação está na remoção de materiais orgânicos, pois o plasma reage físico-quimicamente com estes, formando produtos voláteis que são removidos pelo fluxo de gás.

Sendo o foco desta tese a utilização de plasma para limpeza de superfície, na próxima seção é apresentada uma revisão bibliográfica sobre as características desta técnica, sempre dando foco nas espécies presentes em uma ou outra região dentro de um reator de plasma.

### 2.3. Limpeza a Plasma

O processo de limpeza a plasma permite a remoção eficaz de contaminantes orgânicos até um nível elevado de limpeza e com uma excelente reprodutibilidade. Pode-se também utilizar este processo na remoção de óxidos e hidróxidos superficiais (Li *et al.*, 1997).

Normalmente a tecnologia de plasma utiliza gases não tóxicos e não cáusticos. Ela gera poucos subprodutos tóxicos, os quais são facilmente tratáveis por sistemas de lavagem de gás. Quando este processo é utilizado em limpeza de precisão, pode-se dizer que se trata de um processo muito menos poluente do que os processos convencionais a úmido.

Em todos os processos que utilizam plasma na limpeza, deve-se obedecer a algumas condições essenciais para uma limpeza efetiva, dentre estas estão: a camada de contaminante não deve ser muito espessa; o material do contaminante deve ser orgânico; as superfícies não devem possuir partículas sólidas não reativas com as espécies do plasma (Kegel *et al.*, 1999).

Em geral, a utilização de plasma em limpeza de peças contaminadas por materiais orgânicos é precedida de um pré-tratamento de limpeza o qual visa à remoção grosseira de contaminante. Caso o filme de contaminante seja espesso, pode formar na superfície a ser limpa um filme polimerizado<sup>2</sup>, o qual é de difícil remoção (Belkind *et al.*, 1996; Petasch *et al.*, 1997; Kegel *et al.*, 1999; Klein *et al.*, 2003 a, b).

No plasma pode-se combinar os efeitos de aquecimento, de baixa pressão, pulverização de átomos e ataque químico. A taxa de remoção aumenta à medida que a pressão cai, o que para remoção de óleos em escala industrial diminui o tempo de limpeza, uma vez que estes são, muitas vezes, a base de querosene (Belkind *et al.*, 1994; Belkind *et al.*, 1996).

Dentro de um reator de plasma DC pode-se realizar o processo de limpeza em diferentes regiões (Figura 2.2). Nesta figura tem-se um reator de descarga DC pulsada, sendo este constituído por cátodo e anodo. Uma amostra pode, então, ser processada diretamente sobre o cátodo ou anodo, pode também ser posicionada em potencial flutuante. Trocando a bomba de vácuo da posição 1 para a posição 2, pode-se realizar o processo em pós-descarga. Tais regiões possuem

---

<sup>2</sup> Polimerização é a reação química que dá origem aos polímeros.

características diferentes, o que acarreta em diferentes mecanismos de interação.

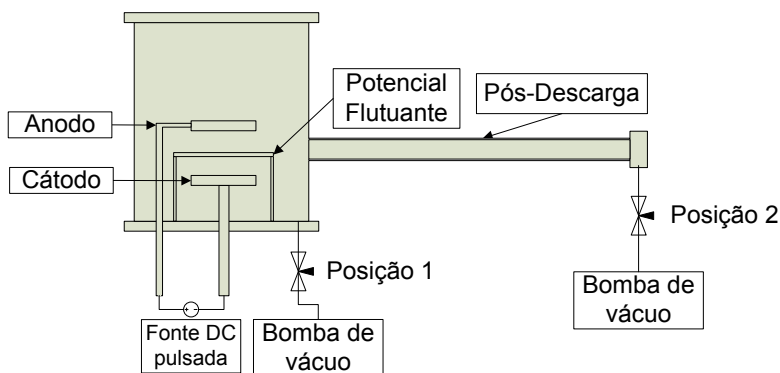


Figura 2.2 – Representação esquemática mostrando as diferentes regiões existentes dentro de um reator de plasma com fonte DC pulsada.

Na Figura 2.3 tem-se uma representação esquemática de um plasma de oxigênio, mostrando as diferentes espécies que chegam ao cátodo e ao anodo. Quando uma amostra é posicionada sobre o cátodo, existe a interação da superfície a ser limpa com O e  $O_2$  (excitados ou não),  $O^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O_3$  e fótons. Neste caso, os íons positivos atingem a superfície com energia cinética de algumas dezenas ou centenas de eV, sendo dependente da diferença de potencial e da pressão utilizada (Chapman, 1980). Entretanto, devido a colisões com outras espécies existe uma distribuição de energia dos íons positivos que chegam ao cátodo. Por se tratar de uma fonte DC pulsada, durante o tempo da fonte desligada ( $t_{off}$ ), onde o cátodo fica aterrado, chegam a este elétrons e íons negativos (Budtz-Jorgensen *et al.*, 2001).

Quando a amostra é posicionada sobre o anodo, esta interage com O e  $O_2$  (excitados ou não),  $O^+$ ,  $O^-$ ,  $O_2^+$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3$ , elétrons e fótons. Neste caso, os íons positivos chegam com baixa energia cinética, os elétrons e os íons negativos chegam com uma energia cinética em média igual ao potencial de plasma ( $V_p$ ) (Chapman, 1980). A utilização de fonte DC pulsada faz com que durante o tempo da fonte desligada ( $t_{off}$ ), onde o potencial de plasma ( $V_p$ ) aumenta, cheguem ao anodo íons positivos



com alta energia cinética, os quais podem causar pulverização do contaminante (Budtz-Jorgensen *et al.*, 2001).

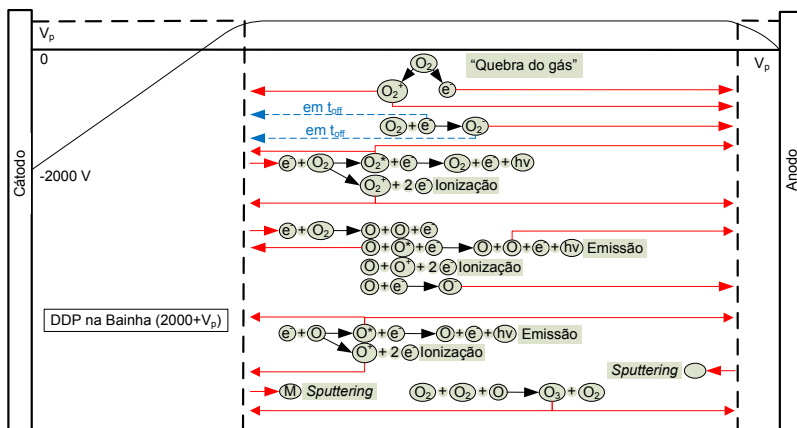


Figura 2.3 – Representação esquemática das espécies que chegam ao cátodo e ao anodo. Onde  $V_p$  é o potencial de plasma e DDP é a diferença de potencial. Adaptado de Chapman (1980).

O que se observa é que o posicionamento sobre o cátodo combina a ação das espécies quimicamente ativas com a ação física do processo de bombardeamento iônico e fótons. A ação combinada é dependente do tipo de mistura gasosa, caso esta contenha, por exemplo, oxigênio, a ação combinada é atingida. Deve-se também levar em consideração o processo de quebra de ligações químicas pela chegada de elétrons durante o tempo da fonte desligada (Budtz-Jorgensen *et al.*, 2001). Tal combinação de espécies torna o processo de limpeza mais rápido do que o processo onde somente a ação das espécies quimicamente ativas ou somente o efeito do bombardeamento iônico está atuando (Belkind *et al.*, 1996; Kersten *et al.*, 1997; Bernardelli *et al.*, 2010).

Já quando o posicionamento é feito sobre o anodo, permite, além do bombardeamento iônico de baixa energia, o bombardeamento por elétrons. Deve-se considerar o bombardeamento por íons com alta energia cinética, os quais chegam ao anodo durante o  $t_{off}$  da fonte DC pulsada (Budtz-Jorgensen *et al.*, 2001). Nesta condição, a ação química das espécies quimicamente ativas é combinada com a ação física do



Para exemplificar o que ocorre com uma superfície quando esta é posicionada em ambiente de plasma, na Figura 2.5 é apresentada uma representação esquemática das principais interações. Dentre estas pode-se citar: mudanças na topografia, reações químicas, modificação das propriedades, formação de compostos, amorfização, implantação iônica, pulverização de átomos (*sputtering*), geração de colisões em cascata, criação de defeitos pontuais e aquecimento localizado (Kersten *et al.*, 1996; Bogaerts *et al.*, 2002).

Das interações que participam do processo de limpeza, pode-se citar:

- ❖ Pulverização iônica ocorre quando íons positivos produzidos a partir de gases nobres (Ar) e/ou moléculas (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) atingem a superfície, e por transferência de energia cinética acabam arrancando átomos. A pulverização pode ser física ou química. Na pulverização física, devido à energia cinética do íon incidente, ocorre o arrancamento do átomo do contaminante. Já na pulverização química, ocorre a ação combinada da energia cinética do íon incidente com a afinidade química deste íon com os átomos do contaminante (Korner *et al.*, 1995; Bogaerts *et al.*, 2002);
- ❖ Reações químicas entre as espécies presentes em plasma com o material orgânico. As espécies presentes na superfície e as espécies da fase gasosa reagem formando produtos voláteis (Kersten *et al.*, 1996; Kersten *et al.*, 1997). Neste, pode-se utilizar diferentes gases para efetuar o processo de limpeza, sendo sua escolha dependente do material orgânico encontrado na superfície a ser limpa;
- ❖ Aquecimento da superfície, ocasionado pelo bombardeamento por partículas (íons ou elétrons) e/ou reações exotérmicas, isto resulta na quebra de ligações e, por conseguinte, formam-se produtos voláteis que são removidos pelo fluxo de gás (Korner *et al.*, 1995). Este fenômeno, principalmente devido ao bombardeamento por partículas (íons ou elétrons), dependendo do material a ser limpo, pode acarretar na modificação de suas propriedades. A elevação da temperatura pode ainda favorecer os processos químicos na superfície, facilitando a difusão de espécies para dentro da camada de contaminante, ocasionando na funcionalização e polimerização desta;

- ❖ Radiação de UV e/ou VUV, produzidas no plasma, interagindo com o contaminante de uma superfície, pode conduzir a diferentes fenômenos físicos e químicos, os quais dependem da fonte de emissão e do contaminante. Dentre os fenômenos pode-se citar: aquecimento da superfície, ocasionando na evaporação do contaminante e eliminação deste fluxo de gás e; interações diretas onde ocorre a quebra de ligações das cadeias carbônicas, formando produtos voláteis (Mozetic, 2001).

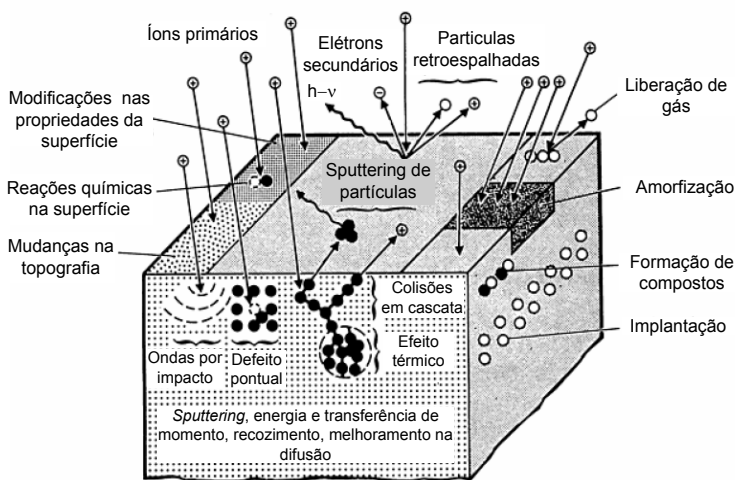


Figura 2.5 – Interações que podem ocorrer durante o processo de bombardeamento iônico (Metals Handbook, 1994).

A ação do bombardeamento iônico pode acarretar em implantação iônica e desenvolvimento da topografia (Hsieh *et al.*, 2006) e, devido a diferentes taxas de pulverização de átomos da superfície para diferentes regiões de um mesmo componente, pode acarretar em variações das propriedades da superfície e redeposição de material pulverizado de outras regiões (Belkind *et al.*, 1996; Korner *et al.*, 1995).

Para se evitar bombardeamento iônico ou eletrônico, Helix *et al.* (1978) citado por Belmonte *et al.* (2001), foi um dos primeiros a propor a existência de regiões ao lado do plasma, assim chamado plasma remoto,

*afterglow* ou pós-descarga. Na região de pós-descarga distante as reações são mais restritas e mais facilmente entendidas do que na descarga. A região de pós-descarga torna-se, assim, importante para estudos de fenômenos básicos de modificações superficiais por espécies neutras atômicas e moleculares (excitadas ou não).

Supiot *et al.* (1995) propuseram que uma pós-descarga de  $N_2$  é composta por quatro regiões (Figura 2.6), sendo elas as seguintes: espaço sombra; pós-descarga próxima; zona intermediária e; pós-descarga distante. Pode-se observar pela Figura 2.6 um nível alto de luminosidade na descarga e um gradiente que cai rapidamente com o aumento da distância da descarga e existe um mínimo ( $L_{\min}$ ), caracterizando a região escura. Neste ponto inicia-se a região de pós-descarga próxima onde pode-se observar uma intensidade máxima de emissão ( $L_{\max}$ ), sendo o final desta região de difícil observação. A alteração das variáveis do processo: velocidade do gás; pressão; diferença de potencial, etc, fazem estas regiões ficarem maiores ou menores (Supiot *et al.*, 1995).

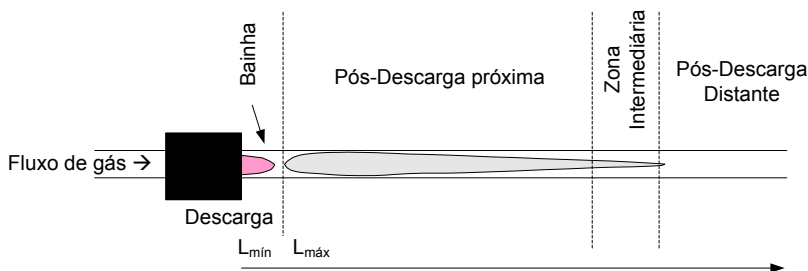


Figura 2.6 – Representação esquemática das diferentes regiões existentes em pós-descarga de plasma de  $N_2$  (Supiot *et al.*, 1995).

Dentre as descargas existentes, a de micro-ondas possibilita realizar estudos em pós-descarga devido às densidades eletrônicas serem mais elevadas. Com isto, se tem uma maior densidade de espécies atômicas (excitadas ou não), sendo estas na maioria dos casos de interesse em estudos. Com base na Figura 2.7, onde se tem a representação esquemática de uma pós-descarga de plasma de oxigênio, observa-se que quando uma superfície a ser limpa é posicionada nesta região,

ocorre à interação das espécies  $O$  e  $O_2$  (excitadas ou não) com o contaminante.

A limpeza em pós-descarga é mais lenta do que o processo onde existe a ação combinada de bombardeamento iônico e/ou eletrônico de alta ou baixa energia cinética. Por outro lado, a ausência de bombardeamento (iônico e eletrônico) faz com que o efeito de alteração da topografia e de aquecimento excessivo da superfície sejam eliminados. Quanto aos fótons, segundo Fozza *et al.* (1997) ao se utilizar plasma de  $O_2$ , por este absorver grande parte da radiação eletromagnética, a influência deste no processo de limpeza a plasma em pós-descarga é baixa. Resultados estes corroborados por Hody *et al.* (2006).

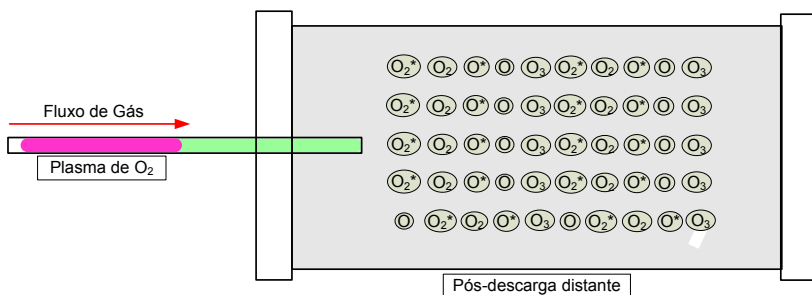


Figura 2.7 – Representação esquemática das principais espécies presentes em pós-descarga de plasma de  $O_2$ . Adaptado de Hoddy (2004).

Quando a amostra é posicionada diretamente dentro de uma descarga, podendo ser DC, micro-ondas ou radio frequência, a superfície a ser limpa pode aquecer devido ao bombardeamento iônico ou eletrônico e, também, por reações químicas exotérmicas ou endotérmicas com o contaminante (Kersten *et al.*, 1997). Quando a temperatura de trabalho alcança determinado valor, dependendo do componente a ser limpo, pode ocorrer danos ao material e/ou polimerização do contaminante, com isto torna-se imprescindível o monitoramento e o controle da temperatura de trabalho (Petasch *et al.*, 1997; Kersten *et al.*, 1997).

Já quando o processo de limpeza é realizado em pós-descarga, em alguns casos pode ocorrer, em função do tempo e da temperatura de tratamento, funcionalização e/ou ramificação das cadeias carbônicas do contaminante. Alterando alguns parâmetros, como frequência de pulso

da fonte de micro-ondas e fluxo suplementar de oxigênio em pós-descarga, é possível controlar o processo de decomposição e funcionalização para um determinado contaminante (Hody, 2004; Mafra, 2008).

Com o exposto, observa-se que a utilização da tecnologia de plasma permite um bom controle das variáveis que influenciam no processo de limpeza. A modificação destas variáveis permite controlar a taxa de remoção de material e a eficiência do processo de limpeza (Ohl *et al.*, 1995). Tais alterações dos parâmetros modificam os caminhos de reações de degradação das cadeias carbônicas. Com isto, na próxima seção é apresentada uma revisão da literatura referente a mecanismos de interação.

## 2.4. Mecanismos de Interação

Com o objetivo de auxiliar no entendimento dos resultados obtidos em pós-descarga, numa primeira parte desta seção são apresentados os mecanismos de interação de algumas moléculas orgânicas com as espécies O e O<sub>2</sub> (excitadas ou não). Na segunda parte desta seção, tratar-se-á da interação de plasma de Ar e O<sub>2</sub> com molécula orgânica. Esta última parte vê-se necessária uma vez que uma parte do trabalho foi realizada dentro de uma descarga DC pulsada de plasma de Ar e Ar-O<sub>2</sub>. Nas próximas seções falar-se-á sobre funcionalização e decomposição. Com isto, para melhor compreensão destas seções se torna necessária uma breve descrição do significado destes dois termos. Ao se ler funcionalização entender-se-á a incorporação de oxigênio pelas moléculas orgânicas, enquanto que por decomposição, entender-se-á remoção de material (ex.: átomos, moléculas, radicais, compostos oxidados).

Para melhor direcionar o leitor quanto ao que será exposto nas próximas seções, quando se pensa em limpeza de superfície utilizando o processo a plasma, o que se deseja é obter decomposição do contaminante orgânico. Como consequência, tem-se a retirada deste da superfície a ser limpa.

#### 2.4.1. Interação das Espécies $O_2$ e $O$ (excitadas ou não) com Molécula Orgânica

No contexto de caminhos de reações de degradação de moléculas orgânicas na presença de oxigênio atômico e/ou molecular, pode-se realizar tal processo por termo-oxidação, por foto-oxidação ou em pós-descarga. Para um entendimento gradativo do processo realizado em pós-descarga, primeiramente tem-se que entender o processo de termo-oxidação e foto-oxidação.

Quando um polietileno de alto peso molecular (PEAPM)<sup>3</sup> sofre termo-oxidação, conforme apresentado na Figura 2.8, os principais produtos voláteis que se formam são:  $H_2O$  (reações 6 e 7),  $CO$  (reação 10),  $H_2$  (reações 1 e 13) (Costa *et al.*, 1997). As reações 8 e 10 podem dar origem a compostos voláteis, fazendo com que o material sofra decomposição.

O  $H_2$  surge da decomposição de um peróxido (reação 1), sendo este originário de mecano-oxidação<sup>4</sup> (Costa *et al.*, 1998). As reações de 2-7 necessitam de um radical ( $I^\bullet$ ) para iniciar, sendo estes de origem desconhecida. Neste caso, este radical " $I^\bullet$ " reage com uma molécula de polietileno, retirando um hidrogênio. Com isto, formam-se os radicais alquila " $I^\bullet$ ", estes reagem com um  $O_2$  formando radicais peróxidos (reação 3). Os peróxidos formados pela reação 3 podem ainda reagir com uma molécula de polietileno e formar hidroperóxidos via reação 4. Quando a temperatura de trabalho é superior a  $50^\circ C$ , os hidroperóxidos podem sofrer decomposição térmica (Denisov *et al.*, 1999; Costa *et al.*, 1997). O hidroperóxido pode se decompor em uma cetona (reação 6) ou em um radical alcoxi e um radical hidróxi. Estes dois radicais podem, via reação 7, formar um álcool. A reação 5 é a principal etapa de ramificação pelo mecanismo de oxidação de polímeros, o qual contribui para a aceleração do processo de oxidação.

O radical alcoxi, formado na reação 5, pode sofrer uma  $\beta$ -scission e formar um aldeído e um radical alquila. Entretanto, o hidrogênio aldeídico pode ser facilmente retirado por um radical alquila próximo a este, formando assim, um radical acila (reação 9).

---

<sup>3</sup> Utiliza-se PEAPM por se ter pouca variação no tamanho de cadeia carbônica.

<sup>4</sup> Mecano-oxidação é a oxidação que ocorre durante a etapa de fabricação do PEAPM.



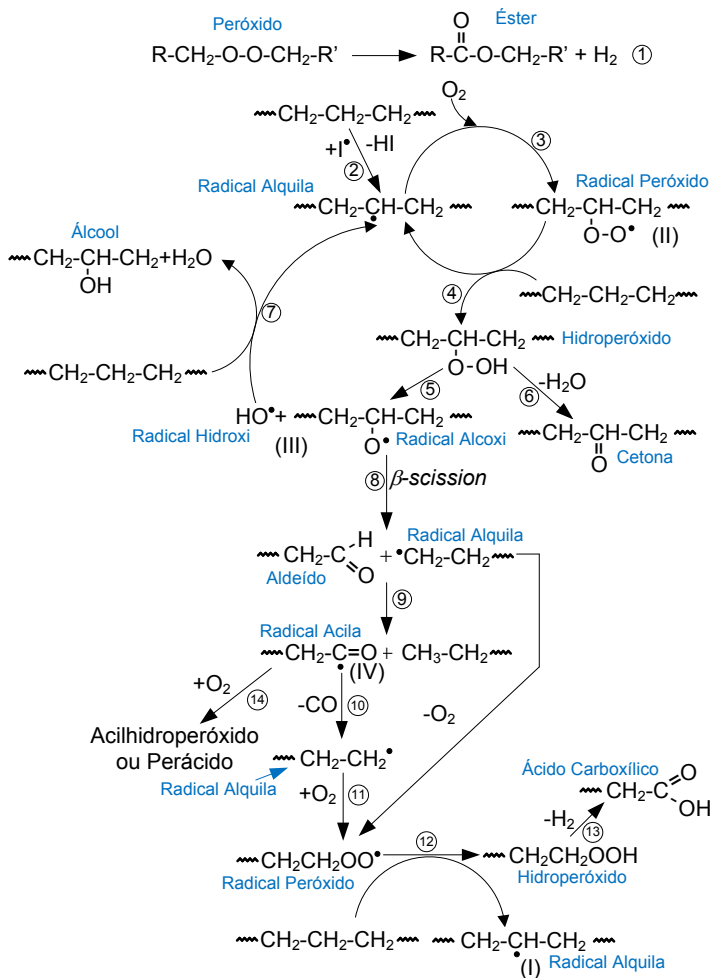


Figura 2.8 – Representação esquemática das principais reações de termo-oxidação (100°C) de um polietileno de alto peso molecular (Costa *et al.*, 1997). Temperatura de tratamento de 100°C.

Após a abstração do hidrogênio, o radical acila pode reagir com um  $O_2$  e formar um acilhidroperóxido ou um perácido (reação 14). Não se pode descartar a possibilidade de um radical alquila reagir com um  $O_2$  e

formal um peróxido e, após a abstração de um hidrogênio aldeídico, formar hidróxidos. O CO pode se formar a partir de um radical acila (IV), com isto, via reação 10, formar um radical alquila. Este radical alquila pode, na sequência, reagir com um O<sub>2</sub> e formar um peróxido, seguido de um hidroperóxido e, então, formar ácidos através da liberação de H<sub>2</sub>.

A formação de éster pode ocorrer pela decomposição de hidroperóxidos, com ou sem catálise de aldeídos, ou pela decomposição de macroperóxidos alquilas formados pela terminação de radicais peróxidos. Nos resultados apresentados por Costa *et al.* (1997), observa-se que cetona, lactona, ácido e grupos metil apresentam um tempo de indução<sup>5</sup>, enquanto que éster não apresenta. Isto sugere que em termo-oxidação dois processos ocorrem, inicialmente ocorre a decomposição de peróxidos alquilas primários em éster, o qual não é afetado pela atmosfera em volta e, então, ocorre a termo-oxidação do polietileno, o qual mostra um tempo de indução.

Este comportamento mostra que a decomposição de peróxidos para éster não envolve a formação de radicais livres. De fato, a decomposição de um radical peróxido poderia ser esperada a resultar em dois radicais, os quais poderiam na sequência formar hidroperóxidos e cetonas. Desta forma, a quantidade de cetona e éster aumentaria na mesma proporção, sendo isto não observado pelos resultados de Costa *et al.* (1997). As quantidades de vinil e vinileno foram constantes em função do tempo. Isto mostra que dependendo dos parâmetros adotados, uma ou outra reação ocorre de preferência, fazendo com que o processo de limpeza seja ou não eficiente.

Costa *et al.* (1997) realizaram experimentos de foto-oxidação a 60°C (Figura 2.9). As reações de 1-7 são as mesmas apresentadas para termo-oxidação. As reações 8 e 9 são as mesmas apresentadas na Figura 2.8. Quando o processo de oxidação é realizado sob radiação UV, o processo se modifica (Costa *et al.*, 1997; Costa *et al.*, 1998). Não se pode descartar a possibilidade de *β-scission*, entretanto, a grande formação de insaturação de vinil e grupos ácidos mostra que outras reações são mais favoráveis.

---

<sup>5</sup> Tempo de Indução – tempo necessário para que comece a ocorrer a formação de tais compostos.

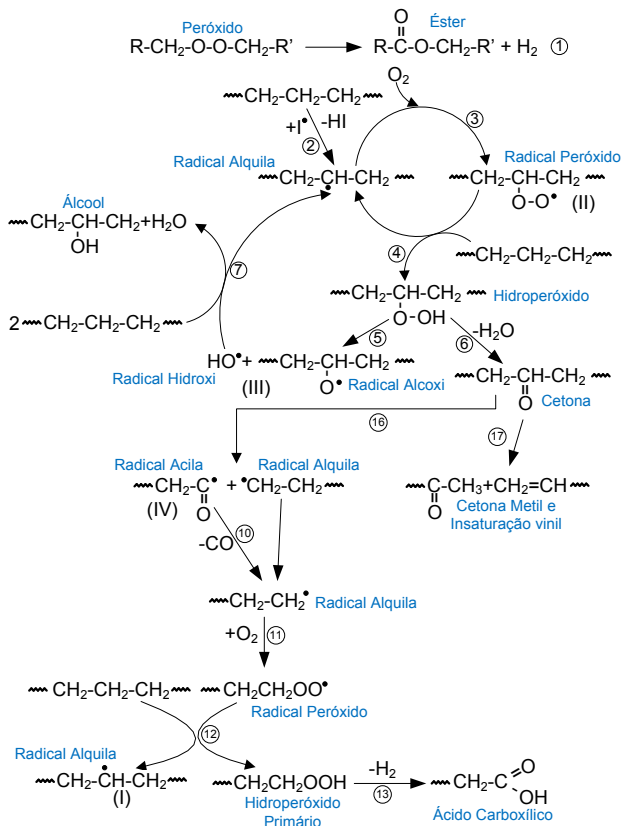


Figura 2.9 – Representação esquemática das principais reações de foto-oxidação de um polietileno de alto peso molecular (Costa *et al.*, 1997). Temperatura de oxidação de 60°C.

A partir das reações 5 e 6 o mecanismo de degradação é diferente. Em vez de ocorrer a acumulação em cetonas (reação 6), pode ocorrer a reação 16 para se decompor fonicamente para um radical acila (IV) e um radical alquila primário ou pode ocorrer a reação 17 formando uma cetona metil e uma insaturação vinil. A taxa de ocorrência é a mesma para as duas reações na temperatura de trabalho utilizada (60°C).

O radical acila (IV) pode perder CO e formar um radical alquila (reação 10). Através das reações 11 e 12, este radical alquila pode dar origem a hidroperóxidos primários, que por sua vez pode se transformar em ácido via um mecanismo de radicais livres não lineares da mesma forma como em termo-oxidação (reação 13 e 14).

O comportamento de formação de espécies carbonílicas é o mesmo de termo-oxidação. Costa *et al.* (1997) verificou que durante as 30 primeiras horas forma-se principalmente éster. Após 70 h de foto-oxidação, as quantidades de cetona e ácido são maiores. Após 110 h as cetonas e ácidos são formados em maiores quantidades do que éster. Neste mesmo tempo, as quantidades de CO em CH<sub>2</sub>CO numa estrutura cetona, CH<sub>3</sub>, vinil e vinilene não saturados aumentam.

Destes dois mecanismos de oxidação de polietileno, observa-se que tanto termo-oxidação quanto foto-oxidação ocorrem por dois mecanismos: Primeiro ocorre a decomposição de peróxidos primários formados por mecano-oxidação para éster e, em segundo, ocorre a oxidação de radicais. Em termo-oxidação o mecanismo de  $\beta$ -scission ocorre predominantemente, enquanto que em foto-oxidação ocorrem predominantemente as reações 16 e 17.

Desta forma, o processo de foto-oxidação é hábil para decompor cataliticamente hidroperóxidos ou peróxidos primários em ácidos e ésteres, respectivamente, ou para dar origem às reações 16 e 17 as quais ocorrem a uma taxa mais elevada do que a reação de  $\beta$ -scission. Isto faz com que a quantidade de espécies vinil seja muito maior em foto-oxidação.

Outro mecanismo de foto-oxidação foi proposto por Costa *et al.* (1998) para um PEAPM (Figura 2.10). Este mesmo mecanismo é proposto por Ikada *et al.* (1999). Neste, dois radicais alquilas primários (I), os quais se formam por quebra das ligações C-C (reação 1), se formam após irradiação UV. Estes dois podem se recombinar devido à baixa mobilidade dos mesmos e, assim, regenerar a ligação C-C (reação 2).

Este radical alquila primário (I) formado pode ainda retirar um hidrogênio de uma molécula de polietileno, formando outro radical alquila e um grupo CH<sub>3</sub> no final do antigo radical (reação 3). O radical alquila primário (I) pode reagir com um O<sub>2</sub> e formar um radical peróxido primário (reação 4). Este radical peróxido primário pode se ligar a um radical alquila primário (I) e formar um peróxido (reação 5).

A reação 6 é pouco provável uma vez que os radicais peróxidos primários são pouco reativos.

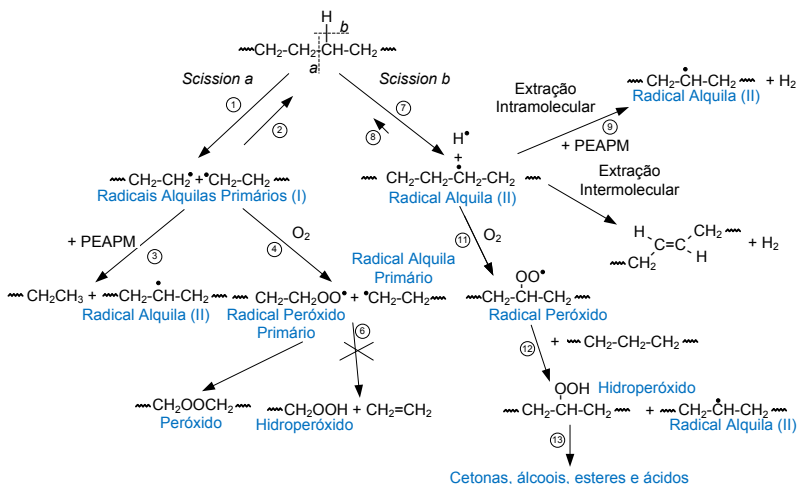


Figura 2.10 – Representação esquemática das principais reações de foto-oxidação de um polietileno de alto peso molecular (Costa *et al.*, 1998).  
Oxidação realizada a temperatura e ar ambientes.

Após irradiação, pode ocorrer a quebra de ligações C-H (reação 7), formando um radical alquila (II) e um átomo de H, o qual possui alta mobilidade. Com isto, a reação 8 é muito pouco provável. O que ocorre de preferência é a extração de outro átomo de H pelo primeiro átomo de H para formar H<sub>2</sub> e, também, um segundo radical alquila (II) (reação intramolecular 9). Quando a extração ocorre num metileno adjacente (reação intermolecular 10), uma dupla ligação C=C é formada. Tal resultado foi observado por Ikada *et al.* (1999) durante o processo de foto-oxidação de PEAPM, onde a formação de C=C e C=O aumenta com uma maior intensidade da dose de irradiação UV. Caso não haja oxigênio disponível para reagir, dois radicais próximos podem interagir e se ligar.

O radical alquila (II) pode reagir com O<sub>2</sub> (reação 11) e formar um radical peróxido (Ikada *et al.*, 1999). Isto conduz a formação de um hidroperóxido (reação 12) e de um radical alquila II, o qual pode propagar o ciclo de oxidação (reações 11 e 12). A ligação O-O em um

hidroperóxido é muito fraca e sua quebra dá origem a cetonas, ácidos, ésteres e alcoóis.

Com base nos resultados de Costa *et al.* (1998), observa-se que a concentração de hidroperóxidos não é proporcional a concentração de espécies carbonílicas. Com a decomposição de hidroperóxidos formam-se radicais alcóxio e hidróxio, os quais podem continuar o processo de oxidação, isto se existir oxigênio disponível. Isto indica que a formação de espécies carbonílicas não é hábil, sozinha, para explicar o real processo de oxidação, mas que a formação de hidroperóxidos também deve ser levada em consideração.

Um mecanismo parecido foi proposto por Bracco *et al.* (2006) para foto-oxidação de um polietileno de alto peso molecular (Figura 2.11). Praticamente todas as etapas de oxidação são iguais nos dois processos. Entretanto, Bracco *et al.* (1996) propõem que o hidrogênio formado após irradiação pode reagir com um  $O_2$  formando  $HO_2\cdot$ , este pode ainda reagir com uma molécula de PEAPM e formar  $H_2O_2$ . Tal composto é um dos produtos voláteis formados durante o processo de foto-oxidação. Outros compostos formados ocorrem após a formação de hidroperóxidos e, ainda, podem dar origem a  $RO\cdot + \cdot OH$ , os quais podem reagir com um PEAPM e formar  $ROH + H_2O$ .

Quando o processo é realizado em pós-descarga de plasma de oxigênio, o processo de oxidação de um determinado polímero é modificado em comparação a termo-oxidação e foto-oxidação. Neste sentido, Hody *et al.* (2006) realizaram experimentos com hexatriacontano (HTC) em pós-descarga de plasma de  $N_2-O_2$ . Na Figura 2.12 são apresentados os mecanismos reacionais. Aqui é importante saber que estes autores observaram que o UV (ultravioleta  $200 < \lambda < 400$  nm) e/ou VUV (ultravioleta no vácuo  $10 < \lambda < 200$  nm) não exerceram influência significativa no ataque do hexatriacontano.

Tal fato pode ser explicado pelas condições de tratamento utilizadas, se  $O_2$  é adicionado em um plasma, este  $O_2$  irá absorver o VUV e irá se dissociar em  $O(^1D)$  e  $O(^3P)$  (Belmonte *et al.*, 2005; Wertheimer *et al.*, 1999). Desta forma a quantidade de emissão que chega em pós-descarga deve ser mínima, não alterando os caminhos das reações (Villegier *et al.*, 2003).

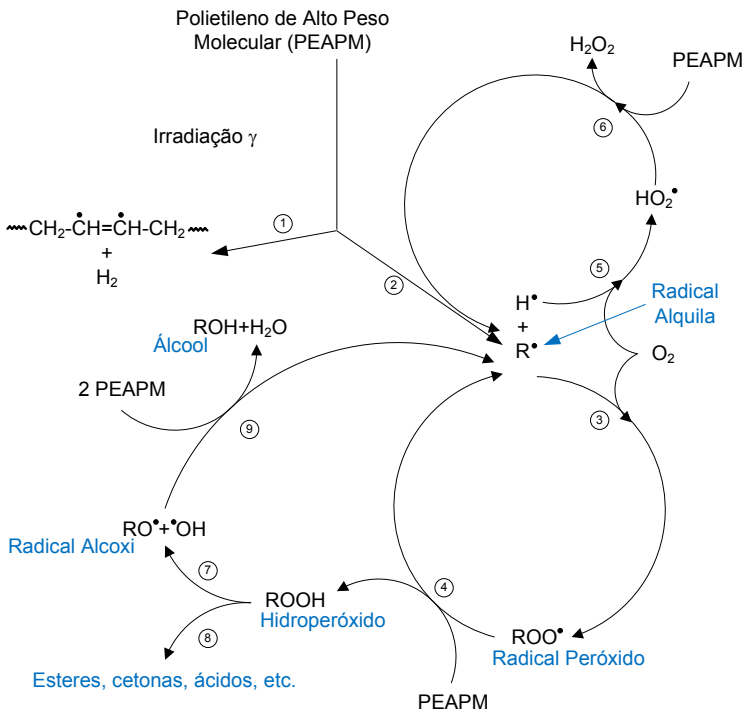


Figura 2.11 – Representação esquemática das principais reações de oxidação de um polietileno de alto peso molecular (Bracco *et al.*, 2006).

Pela Figura 2.12,  $O(^3P)$  criado reage com o H da cadeia carbônica formando OH, com isto tem-se a formação de um radical alquila. Este radical pode reagir com outro O ou O<sub>2</sub>. O ataque inicial ocorre principalmente pelo  $O(^3P)$  devido a alta concentração deste em pós-descarga (Belmonte *et al.*, 2005). No primeiro caso, um radical alcoxi é criado e no segundo caso um radical peróxido é criado. Enquanto que o radical alcoxi pode aumentar a criação de alcoóis ou éter, os radicais peróxidos podem produzir cadeias carbônicas curtas por  $\beta$ -scission ou pela quebra das ligações O-O em R'-O-O-R, compostos criados pela reação de um radical peróxido com um radical alceno. Disto, pode-se observar que o processo de ataque é devido às reações de um alceno com O, que retira um hidrogênio da cadeia carbônica e, pela reação dos

radicais formados com  $O_2$  que produz cadeias carbônicas curtas. Estes dois processos são os responsáveis pela formação de produtos voláteis, fazendo com que o material sofra decomposição.

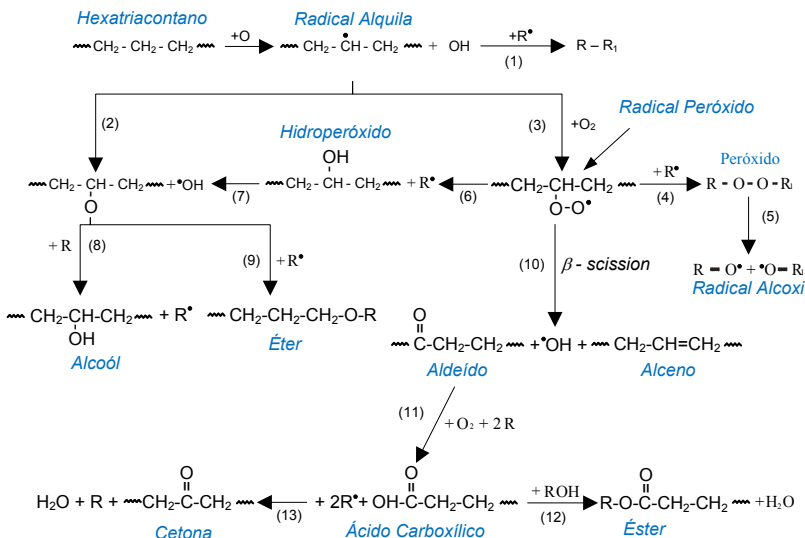


Figura 2.12 – Representação esquemática das principais reações das espécies presentes em pós-descarga de plasma de  $O_2$  com hexatriacontano (Hody *et al.*, 2006).

Para se compreender quais os parâmetros que devem ser alterados para se controlar o processo de funcionalização e decomposição do hexatriacontano, Hody *et al.* (2006) realizaram experimentos em função do tempo e da mistura gasosa, tendo como variável de resposta a variação de massa (VM) (Figura 2.13). Os autores observaram que somente com plasma de  $N_2$  não ocorre VM significativa do HTC.

Em plasma de somente  $O_2$ , observa-se uma clara fragmentação do HTC em cadeias menores e que após 90 min esta fragmentação é mais pronunciada, a qual conduz a formação de produtos voláteis com consequente perda de massa. Para as outras concentrações de  $O_2$  em  $N_2$  (Figura 2.13), observa-se que após um determinado tempo ( $\sim 60$  min) também ocorre fragmentação do HTC, o que pode ser visualizado por uma perda de massa a partir deste tempo de tratamento.



Comparando os resultados de VM (Figura 2.13) com os resultados de análise química elementar (2.14), observa-se que em plasma de  $N_2$  a quantidade de oxigênio tem pouca variação em função do tempo. Nos tratamentos realizados com plasma de  $O_2$ , a quantidade de oxigênio praticamente é constante em função do tempo. Este resultado mostra que a competição entre funcionalização e decomposição do HTC teve a mesma intensidade. A quantidade de carbono e hidrogênio também é praticamente a mesma.

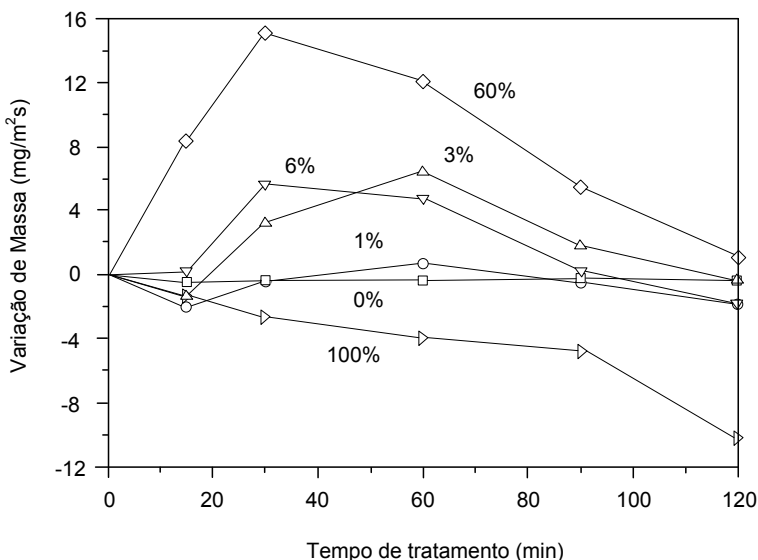


Figura 2.13 – Evolução da variação de massa do HTC como função do tempo para diferentes concentrações de oxigênio na mistura gasosa  $N_2$ - $O_2$  (Hody *et al.*, 2006).

Quando Hody *et al.* (2006) adicionaram nitrogênio em plasma de oxigênio, estes observaram que a quantidade de oxigênio atômico aumentou. Este mesmo resultado foi observado por Villerge *et al.* (2003). Novamente com base na Figura 2.13, observa-se que ao se adicionar  $N_2$  em plasma de  $O_2$ , em todas as condições passa-se a se ter

uma VM positiva. Tal VM, conforme a Figura 2.14, está associada à funcionalização do HTC por oxigênio.

Utilizando a técnica de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Hody *et al.* (2006) observaram que tratamentos realizados somente com plasma de  $O_2$  ou  $N_2$  não afetaram significativamente o espectro do HTC. O número e posições das bandas correspondentes a vibrações de  $CH_2$  não são afetados por esses tratamentos. O comprimento médio das cadeias carbônicas praticamente não é alterado. Com isto, chega-se a conclusão que a rápida fragmentação do HTC em cadeias menores, faz com que ocorra um processo mais acentuado de decomposição. Isto faz com que fique na superfície das amostras praticamente HTC não modificado.

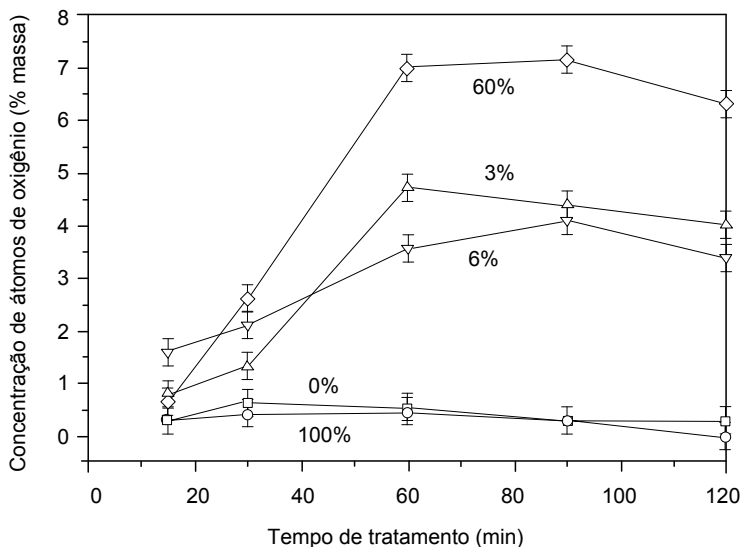


Figura 2.14 – Evolução da concentração de oxigênio nas amostras de hexatriacontano após tratamento em pós-descarga, para diferentes proporções  $N_2$ - $O_2$  (Hody *et al.*, 2006).

Quando o HTC é tratado em pós-descarga de plasma de  $N_2$ - $O_2$ , observa-se que devido ao processo de funcionalização por oxigênio, aparecem na superfície das amostras alcoóis, aldeídos, cetonas e carbonatos. Para

comprovar que o processo de funcionalização está diretamente relacionado à quantidade de oxigênio atômico e que o processo de decomposição está ligado a quantidade de  $O_2$ , Hody *et al.* (2006) realizaram experimentos com um fluxo suplementar de Ar e  $O_2$  em pós-descarga (Figura 2.15). Observou-se que quanto maior o fluxo de  $O_2$  em pós-descarga maior era a perda de massa das amostras de HTC. As mesmas condições experimentais foram realizadas introduzindo Ar em pós-descarga e o resultado foi uma VM constante em função da quantidade de argônio introduzido.

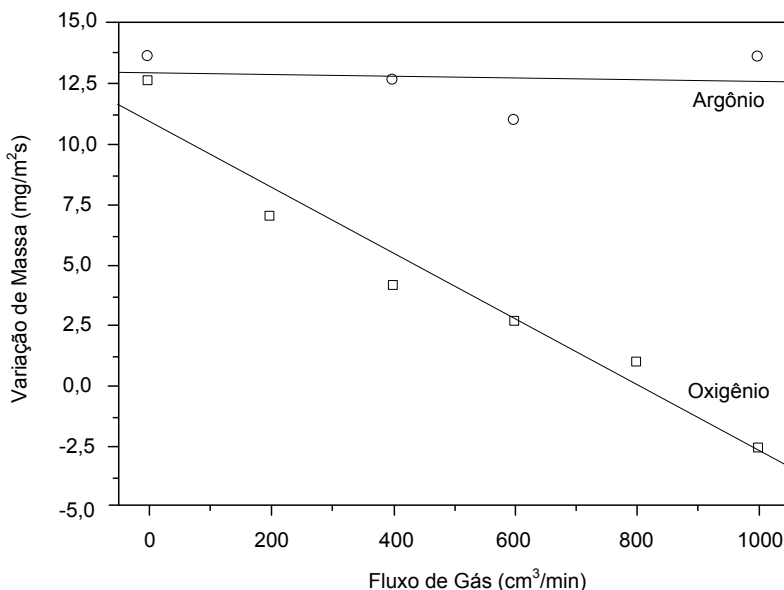


Figura 2.15 – Evolução da concentração de massa do hexatriacontano em função do fluxo de  $O_2$  ou de Ar introduzido em pós-descarga (Hody *et al.*, 2006).

Relacionando os resultados apresentados na Figura 2.15 com o mecanismo de interação apresentado na Figura 2.12, a introdução de um fluxo de  $O_2$  em pós-descarga conduz a reações de formação de peróxidos e hidroperóxidos, os quais podem conduzir a formação de

cadeias carbônicas curtas por  $\beta$ -scission ou por quebra das ligações O-O no caso de formação de peróxidos R-O-O-R', essas duas reações conduzem a formação de radicais aldeídos.

Desta análise chega-se que para o HTC, o oxigênio atômico reage com um hidrogênio e, assim, tem-se o início do processo de degradação. A partir da formação deste radical, um O<sub>2</sub> reage fazendo com que ocorra a fragmentação em radicais menores. Com isto, observa-se que a relação O/O<sub>2</sub> é um parâmetro chave para se controlar o processo de funcionalização ou decomposição do HTC.

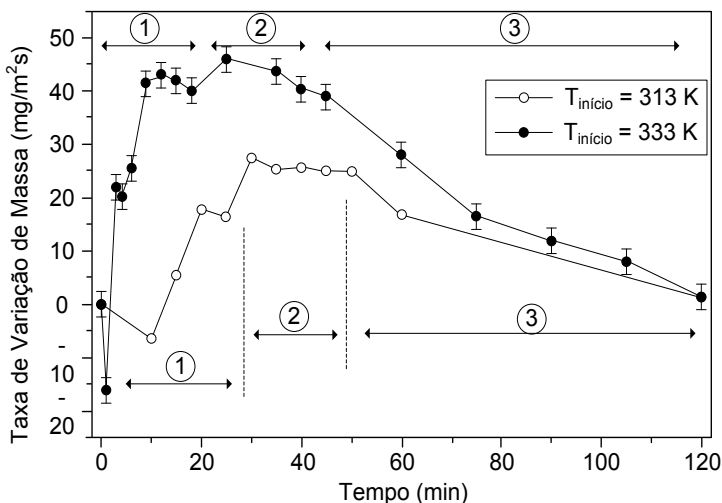


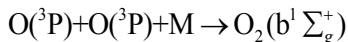
Figura 2.16 – Evolução da taxa de variação de massa do hexatriacontano em função do tempo de tratamento para duas temperaturas iniciais (Mafra *et al.*, 2008 a, b).

Outro parâmetro importante na interação entre a pós-descarga de um plasma Ar-O<sub>2</sub> com fonte de micro-ondas e HTC é relatado por Mafra *et al.* (2008 a, b). Na Figura 2.16 são apresentados os resultados de taxa de variação de massa (TVM) em função da temperatura inicial de tratamento. Observa-se que uma diferença de 20°C de temperatura inicial é suficiente para modificar a TVM. Nos dois primeiros minutos (1 da figura) a taxa de decomposição é máxima, após esse tempo inicial

a amostra começa a ganhar massa até um máximo (2 da figura). No terceiro estágio (3 da figura) a amostra começa a perder massa.

Com o exposto acima chega-se que a temperatura inicial de trabalho modifica a cinética reacional. Neste sentido, os autores observaram que uma fase líquida se formava na superfície das amostras de HTC logo no início do tratamento, sendo que a mesma se formava mais rapidamente nos tratamentos realizados com temperatura inicial de 60°C. Isto ocorria mesmo abaixo da temperatura de fusão, mostrando que o HTC era quebrado em funções menores, as quais possuem temperatura de fusão menor.

Em um ensaio realizado por Mafra (2008) o autor mostra uma dependência do consumo de oxigênio atômico com a variação de temperatura da amostra de HTC (Figura 2.17). Em detalhe nesta figura é apresentado um gráfico que mostra a evolução da intensidade de emissão com e sem a amostra. Neste experimento a discussão é sobre a excitação da banda atmosférica do oxigênio, sendo que esta pode ser excitada por uma reação a três corpos:



A emissão a 760 nm corresponde a emissão de  $\text{O}_2(\text{b}^1 \Sigma_g^+)$  quando este retorna ao estado fundamental  $\text{O}_2(\text{X}^3 \Sigma_g^-)$ . Quando o oxigênio interage com a amostra, ocorre o consumo deste, fazendo com que esta emissão diminua. Quando as reações com o HTC diminuem, novamente tem-se um aumento desta emissão.

Correlacionando os resultados de consumo de oxigênio atômico (Figura 2.17) com os resultados de TVM (Figura 2.16), observa-se que nos tempos onde se tem o maior consumo de oxigênio é justamente onde se tem uma TVM mais positiva. Pode-se concluir que a funcionalização das amostras de HTC está diretamente relacionada à reação com o oxigênio atômico. Levando em consideração os caminhos reacionais apresentados na Figura 2.12, observa-se que a reação 2 deve ocorrer preferencialmente para se ter um maior consumo de oxigênio.

Com base nos resultados apresentados na Figura 2.16 e 2.17, Mafra (2008) propôs uma rota alternativa para controlar a temperatura das amostras de HTC e também da relação O/O<sub>2</sub>. O autor realizou

experimentos pulsando a fonte de micro-ondas, sendo os resultados apresentados na Figura 2.18. Com isto, no momento da fonte ligada ( $t_{on}$ ) tinha-se uma relação  $O/O_2$  alta, neste momento ocorria uma ligeira elevação da temperatura, e no momento da fonte desligada ( $t_{off}$ ) tinha-se uma relação  $O/O_2$  baixa, e ocorria o resfriamento da amostra. Desta forma, conseguia-se controlar a temperatura e também a relação  $O/O_2$ .

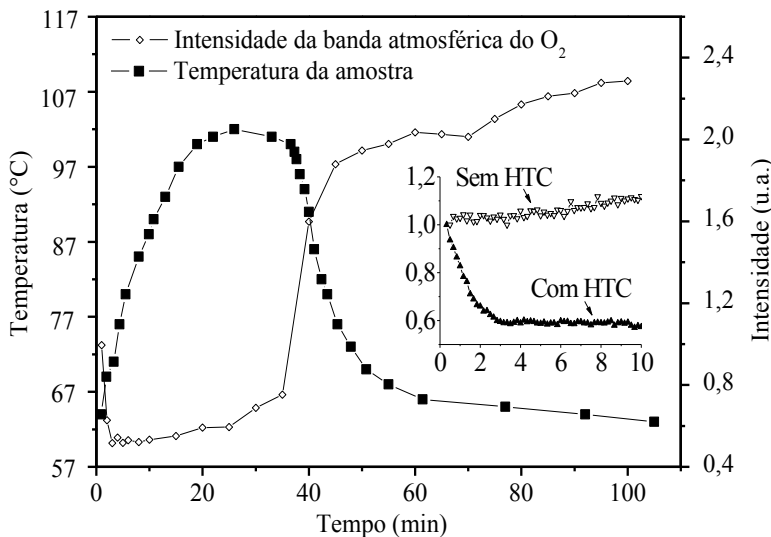


Figura 2.17 – Evolução da intensidade da banda atmosférica do oxigênio a 760 nm e da temperatura da amostra de hexatriacontano. Os primeiros 10 min aparecem destacados em outra escala, onde é apresentada a evolução da mesma emissão, com e sem amostra (Mafrá *et al.*, 2008 a, b).

Ainda pelos resultados apresentados na Figura 2.18, observa-se decomposição das amostras em função do tempo de tratamento em pós-descarga de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Como o processo de decomposição é favorecido a baixa temperatura e com uma relação  $O/O_2$  baixa, consegue obter taxas de decomposição elevadas nestas condições (Belmonte *et al.*, 2005; Wertheimer *et al.*, 1999). Pelos resultados de TVM, pode-se

concluir que se tem uma cinética reacional constante, uma vez que a TVM é constante em função do tempo.

Durante os tratamentos pulsando a fonte de micro-ondas tinha-se a formação de uma fase líquida na superfície das amostras. Entretanto, diferente das condições onde se utilizou fonte contínua, pulsando a fonte de micro-ondas a espessura da camada líquida era muito fina. Acredita-se que devido à pequena espessura desta camada, a difusão de oxigênio ou de cadeias oxidadas para uma subcamada foi muito menor, dificultando desta forma o processo de funcionalização.

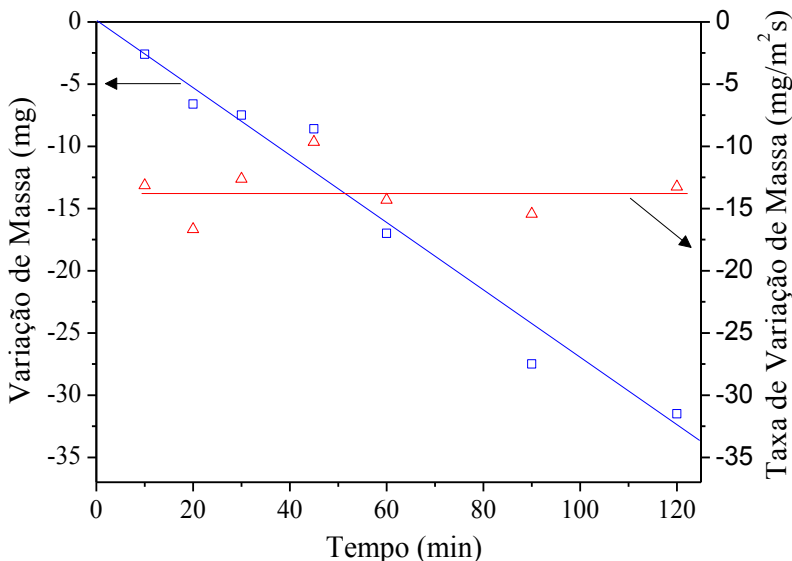


Figura 2.18 – Evolução da variação de massa do hexatriacontano em função do tempo de tratamento em pós-descarga de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Frequência de pulso de 500 Hz da fonte de micro-ondas e *duty cycle* de 20% (Mafra *et al.*, 2008 a, b).

Uma vez conhecido o comportamento de algumas moléculas orgânicas tratadas por termo-oxidação, foto-oxidação e em pós-descarga de plasma de O<sub>2</sub>, pode-se melhor compreender a influência das outras espécies presentes em plasma. Neste sentido, na próxima seção são

apresentados alguns trabalhos de decomposição de moléculas orgânicas tratadas diretamente em descarga.

#### **2.4.2. Interação de Plasma de Ar ou O<sub>2</sub> com Molécula Orgânica**

Plasmas a baixa pressão possuem uma grande variedade de espécies neutras e carregadas que podem interagir com um contaminante orgânico disposto sobre a superfície de um determinado componente. As espécies neutras podem ser compostas por moléculas e átomos no estado fundamental ou excitados e, também, por fragmentos de moléculas (radicais). As espécies carregadas compreendem elétrons de baixa e alta energia cinética, já os íons podem ser positivos ou negativos e podem ainda possuir baixa ou alta energia cinética. Finalmente, plasmas também são uma fonte de radiação eletromagnética (fótons), com comprimentos de onda variando desde raios-X até o infravermelho (Hong *et al.*, 2002).

As espécies presentes em plasma, tanto no caso do argônio como no caso do oxigênio, possuem energia suficiente para quebra das ligações das cadeias carbônicas, fazendo com que ocorra a geração de produtos voláteis. O que se observa dos trabalhos é que tanto as espécies neutras quanto as espécies carregadas podem separadamente remover contaminantes orgânicos de superfícies (Hody *et al.*, 2006, Hong *et al.*, 2002). Tudo depende da configuração e dos parâmetros utilizados no processo de limpeza.

Quando uma molécula orgânica é exposta a um plasma, esta sofre quebra de suas ligações principalmente pelo bombardeamento de íons, elétrons, UV e VUV (Hong *et al.*, 2002). Plasmas de gases nobres, como o caso do argônio, são normalmente utilizados para a realização de reticulação de uma camada da superfície de polímeros visando à formação de uma camada coesiva e densa, a qual é mais resistente ao processo de oxidação. Tal processo de reticulação consiste na ligação entre as moléculas carbônicas e a formação de novas ligações como C=C. Este processo poderia ainda inibir a difusão de moléculas de baixo peso molecular para uma subcamada, limitando desta maneira o fenômeno de oxidação.

Hong *et al.* (2002), trabalhando com a degradação de polipropileno, Polietileno e PET em plasma de argônio, observaram a formação de H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O e hidrocarbonetos voláteis. Os autores associaram a formação destes compostos ao bombardeamento por espécies carregadas e fótons.



Isso mostra que embora plasma de argônio seja utilizado para reticular moléculas orgânicas, devido a presença de espécies carregadas capazes de quebrar ligações C-C, este pode ser utilizado para decompor moléculas orgânicas.

Ainda com base no trabalho de Hong *et al.* (2002) os autores não mencionam a importância da ação do argônio metaestável. Este metaestável do argônio com energia de 11,72 eV, tem energia suficiente para quebrar ligações covalentes de uma grande parte de moléculas orgânicas (Nelea *et al.*, 2010). Isto pode ajudar na remoção de contaminantes orgânicos da superfície.

Quando se combina a ação do bombardeamento iônico, eletrônico e fótons com a ação das espécies quimicamente ativas, o que se observa é um aumento no processo de decomposição (Murillo, 2006; Santos, 2002). Esta condição é obtida quando se utiliza plasma de oxigênio, onde além da quebra das ligações C-C pelo bombardeamento por espécies carregadas e fótons, existe ainda a quebra pelas espécies quimicamente ativas. Isso faz com que ocorra a decomposição das moléculas orgânicas, seja pela formação de radicais leves  $C_nH_n$  ou, seja pela formação de compostos, como por exemplo  $H_2O$ ,  $H_2$ , etc. Outra função das espécies quimicamente ativas é o fechamento das ligações quebradas pelo bombardeamento por espécies carregadas. Isso faz com que o processo de ramificação seja minimizado, aumentando a taxa de formação de compostos voláteis (Hong *et al.*, 2002; Silveira *et al.*, 2008).

O mecanismo mais simples para a formação destes radicais e compostos é pela quebra das ligações simples C-C e C-H, formando hidrogênio e radicais hidrocarbonetos. Quando uma ligação C-C se quebra, os possíveis compostos voláteis que se formam, para o caso de  $n=1$ , são  $CH_2$ ,  $CH_3$  e  $CH_4$ . Onde “n” é o número de carbonos. Para o caso de  $n>1$ , duas séries de grupos alquilas podem ser observados: A primeira, representada pela fórmula  $C_nH^{+}_{2n-1}$ , correspondem a carbênio alquenila; A segunda série, representada pela fórmula  $C_nH^{+}_{2n+1}$ , corresponde a carbênio alquila. A abstração de  $H_2$  pode resultar na formação de ligações  $C=C$ .

Hong *et al.* (2002) observaram que após o tratamento de PET por plasma de argônio, a concentração de oxigênio diminui significativamente após irradiação por VUV, mostrando desta forma que o grupo cetona sofre quebra de suas ligações durante o tratamento por

plasma e VUV. Após o tratamento de PE e PP, estes autores observaram um encolhimento da superfície, o que caracteriza o processo de fragmentação das moléculas orgânicas. Este resultado é confirmado por uma perda de massa pelas amostras. Este encolhimento da superfície também pode estar associado a um aquecimento excessivo ou a uma ramificação das moléculas. No caso de PET, devido à presença de anéis aromáticos, os quais são mais resistentes ao processo de ataque por plasma, proporcionou uma menor modificação deste.

Quando Hong *et al.* (2002) realizaram o processo em plasma de  $N_2$ , observou-se um aumento da formação de  $H_2$ , OH,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  e  $CO_2$ . A presença de  $CH_3$  e  $CH_4$  está associada ao processo de quebra das ligações C-C. Entretanto, estes podem também estar associados à formação de  $N_2H_2$ , NH e  $NH_2$ , os quais se formam entre as espécies ativas presentes em plasma de  $N_2$  com hidrogênio. Observou-se também a formação de  $C_2H_2$ , CN,  $C_2H_3$ , HCN, NO e  $C_2N_2$ . A presença de compostos com nitrogênio mostra o efeito do ataque químico em plasma de  $N_2$ , onde as espécies ativas do nitrogênio podem reagir com o PE, PP e PET e produzir compostos voláteis.

Comparando as superfícies das amostras tratadas em plasma de Ar com plasma de  $N_2$ , neste último ocorreu uma formação muito menor de hidrocarbonetos de alto peso molecular. Isto pode estar associado à disponibilidade de nitrogênio quimicamente reativo para evitar o processo de ramificação ou devido ao plasma de  $N_2$  ser menos quente (Hong *et al.*, 2002). Isto mostra que a presença de espécies quimicamente ativas como o caso de plasma de nitrogênio, auxilia na decomposição de um contaminante orgânico.

Como discutido anteriormente, plasma a baixa pressão emitem radiação UV e VUV. Radiação VUV tem energias de 6 a 12 eV, o que é maior do que as energias covalentes de ligação de muitas moléculas orgânicas. Isto faz com ocorra a decomposição destas, sendo a perda de massa dependente da estrutura, do comprimento e intensidade da onda emitida, e da presença de gases reativos. Moléculas orgânicas sofrem quebra de suas ligações quando submetidas à irradiação com comprimento de onda abaixo de 160 nm, com um pico a 80 nm (Marasescu e Wertheimer, 2005).

Praticamente todas as moléculas orgânicas com ligações simples do tipo C-C (energia de ligação igual a 348 kJ/mol) e C-H (energia de ligação igual a 415 kJ/mol) absorvem na faixa de  $80 < \lambda < 160$  nm, enquanto que

aqueles com múltiplas ligações ou com anéis aromáticos absorvem na faixa de  $170 < \lambda < 190$  nm. Para polímeros com anéis benzênicos, a absorção ocorre até  $\sim 240$  nm (Wertheimer *et al.*, 1999).

Na Figura 2.19 é mostrada a influência do tipo de molécula orgânica e da utilização ou não de VUV na taxa de ataque (TA). Observa-se por esta figura que a emissão de VUV possui grande influência na TA. Um aumento da emissão de VUV aumenta a TA. Pode-se observar também que a TA varia de material para material, a qual diminui na seguinte sequência: Metacrilato de Polimetil > Hexatriacontano > Polietileno > Poliestireno, sendo isto esperado, pois, o coeficiente de absorção destes materiais também diminui nesta sequência.

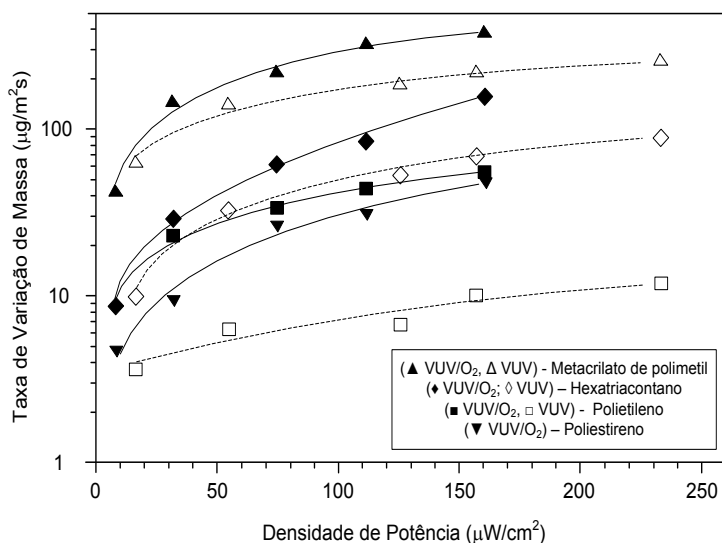


Figura 2.19 – Taxa de variação de massa de algumas moléculas orgânicas em função da densidade de potência da fonte de VUV. Ensaios realizados com VUV ou com VUV e oxigênio (Wertheimer *et al.*, 1999).

Em todos os casos (Figura 2.19) a TA aumenta com o aumento da densidade de potência de radiação VUV. Comparando os valores de TA sem e com oxigênio, observa-se que a presença de oxigênio aumenta a TA. Entretanto, a exposição de poliestireno mostrou que, somente na

exposição de plasma de  $O_2$ , a TA foi muito baixa. Isto demonstra que o mecanismo de ataque envolve um sinergismo entre VUV – induzindo a formação de radicais, e reação destes radicais por oxigênio atômico (Wertheimer *et al.*, 1999).

Uma representação esquemática dos possíveis caminhos de reações quando cadeias carbônicas são submetidas a plasma de oxigênio é apresentada na Figura 2.20. Nesta, E é a fonte de energia capaz de quebrar ligações (Ex.: VUV, íons e elétrons) (Wertheimer *et al.*, 1999; Nelea *et al.*, 2010).

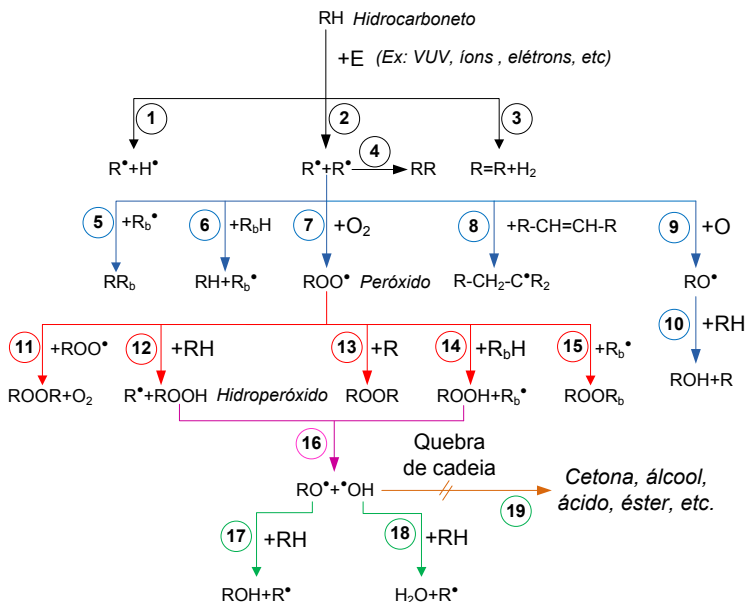


Figura 2.20 – Representação esquemática das possíveis reações que ocorrem em uma molécula orgânica submetida a plasma de oxigênio (Wertheimer *et al.*, 1999; Hody *et al.*, 2006).

Pela Figura 2.20, o peróxido intermediário formado via reação 7 pode conduzir as reações de 11 a 15. Enquanto que os hidroperóxidos formados via reações 12 e 14 podem se decompor em álcool, éster, ácido, cetona, etc. Sendo somente mostrado a formação de álcool.

Em plasma de oxigênio, devido à presença de oxigênio atômico, este pode reagir com uma radical alquila ( $R^\bullet$ ) e dar origem a um radical alcoxi. Este por sua vez pode reagir com outro radical e formar um álcool (Hody *et al.*, 2006).

O esquema de reações mostrado na Figura 2.20 não está completo, ele somente mostra algumas das possíveis reações que podem ocorrer em plasma de oxigênio. Por exemplo, fótons VUV com  $\lambda < 100$  nm podem aumentar as reações de ionização, o que pode conduzir a uma variedade de produtos de oxidação, incluindo C-OH (álcool), C=O (carbonila, cetonas ou aldeído), C-O-C (éter), COOH (ácido carboxílico), COOC (Éster),  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \text{C}$  (Epóxida), etc.

Observa-se com o exposto acima que as reações que ocorrem em plasma contendo oxigênio dependem muito dos parâmetros adotados durante os tratamentos. Ao se alterar um determinado parâmetro, pode-se, por exemplo, alterar a emissão de VUV ou a densidade eletrônica, o que irá acarretar em diferentes reações das espécies produzidas por plasma com o contaminante orgânico. Isto afetará a taxa de funcionalização ou de decomposição deste.

Uma vez conhecido alguns mecanismos de interação de algumas moléculas orgânicas com as espécies presentes em plasma, tem-se uma base para o entendimento do comportamento do ácido esteárico tratado em pós-descarga e em descarga. Pode-se ainda, com base nos trabalhos apresentados nesta seção 2.4, ter um direcionamento para se estabelecer o procedimento experimental desta tese.



# CAPÍTULO 3

## **Procedimento Experimental**

[Sempre faço o que não  
consigo fazer para  
aprender o que não sei.  
*Pablo Picasso*]

### 3.1. Introdução

Neste capítulo, após a apresentação e justificativa do material de estudo, são apresentados os dispositivos experimentais, as condições de estudo e os dispositivos utilizados para a preparação das amostras. Em seguida, são apresentadas as análises realizadas nas amostras antes e após os tratamentos por plasma.

Foram utilizados dois dispositivos experimentais, um dispositivo para a realização de ensaios em pós-descarga e um dispositivo para a realização dos ensaios em descarga. Os ensaios em pós-descarga foram realizados no Institut Jean Lamour – Ecole des Mines de Nancy – França. Os ensaios em descarga foram realizados no laboratório de materiais – LabMat – UFSC – Brasil.

No reator de pós-descarga foi estudada a interação das espécies quimicamente ativas do oxigênio (excitadas ou não) com o ácido esteárico (AE). No reator para trabalhos em descarga, foi estudado o efeito combinado das espécies quimicamente ativas com as espécies carregadas (íons e elétrons) e fótons.

Durante esta tese de doutorado foi desenvolvido um dispositivo experimental para se trabalhar em pós-descarga gerada por uma fonte DC pulsada. No anexo 1 é apresentado tal dispositivo experimental, bem como alguns dos resultados obtidos. Devido provavelmente a baixa concentração de oxigênio atômico em pós-descarga, o qual é necessário para iniciar as reações químicas, não foi possível obter tratamentos eficientes para decompor ou funcionalizar o material de estudo. Com isto, optou-se por realizar os tratamentos diretamente em descarga.

### 3.2. Delineamento Experimental

#### 3.2.1. Material de Estudo

Os mecanismos de interação das espécies presentes em uma pós-descarga de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub> com hexatriacontano (HTC) foram estudados por Hody (2004), Mafra (2008) e Murillo (2006). Como este material possui uma cadeia linear e somente ligações simples C-C e C-H, isto faz com que tais mecanismos sejam mais facilmente identificados.

Com o objetivo de compreender os mecanismos de degradação por plasma de uma cadeia carbônica mais complexa, optou-se por trabalhar



com AE, o qual possui fórmula química  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ . Conforme apresentado na Figura 3.1, este material possui uma cadeia linear com ligações simples C-C e C-H, uma ligação dupla C=O e uma ligação simples C-OH no final da cadeia carbônica. As propriedades do AE são apresentadas na Tabela 3.1. Este foi adquirido junto à empresa *Sigma-Aldrich*, com pureza de 98%. Os outros 2% correspondem a outros hidrocarbonetos e a água.

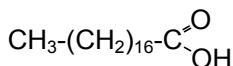


Figura 3.1 – Fórmula química do Ácido Esteárico.

Tabela 3.1 - Propriedades do Ácido Esteárico.

Massa Molar	Densidade	Ponto de Fusão	Ponto de Ebulição
284,47 g/mol	0,847 g/cm <sup>3</sup>	69,6 °C	383 °C

Se as propriedades do HTC forem comparadas com as propriedades do AE, o que se observa é que apesar do AE possuir uma cadeia carbônica pequena em relação ao HTC, a função ácida COOH confere ao AE propriedades semelhantes as do HTC. Isto mostra a estabilidade físico-química que esta função dá a este material. Tal fato torna este material interessante a ser estudado por possibilitar o entendimento dos mecanismos de degradação desta função ácida, já conhecendo o mecanismo de degradação de cadeias lineares com ligações simples C-C e C-H como no caso do HTC.

Outro fato de relevância sobre a opção de se trabalhar com AE é devido à utilização do mesmo pelo grupo de trabalho da UFSC em metalurgia do pó. Tal componente é utilizado como lubrificante sólido, o qual deve ser removido anteriormente ao processo de sinterização (Silveira, 2008; Martins, 1999; Santos, 2002; Santos *et al.*, 2004).

Nos tratamentos realizados em pós-descarga os gases utilizados foram o argônio, *Arcal 1*, e o oxigênio, *alfagaz 1*, fornecidos pela companhia *Air Liquide*. Já os gases utilizados nos tratamentos realizados em descarga foram fornecidos pelas empresas White Martins (argônio) e AGA

(oxigênio). A pureza dos gases, informada pelos fornecedores, é apresentada na tabela 3.2. Observa-se por esta tabela que em ambos os experimentos foram utilizados gases de pureza semelhantes.

Tabela 3.2 - Composição dos gases usados nos tratamentos por plasma<sup>6</sup>.

Gás	Ensaio em pós-descarga		Ensaio em Descarga	
	Pureza	Composição	Pureza	Composição
Argônio	99,997%	O <sub>2</sub> 4 ppm	99,998	O <sub>2</sub> <3 ppm
		N <sub>2</sub> 10 ppm		N <sub>2</sub> < 10 ppm
		H <sub>2</sub> 5 ppm		-
		C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> 3ppm		-
		H <sub>2</sub> O 3 ppm		H <sub>2</sub> O < 3 ppm
		CO <sub>2</sub> 5 ppm		-
Oxigênio	99,995%	H <sub>2</sub> O < 3 ppm	99,97	H <sub>2</sub> O < 3 ppm
		C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> < 0,5 ppm		THC <15 ppm
				N <sub>2</sub> <250 ppm
				Co+CO <sub>2</sub> <1 ppm

### 3.2.2. Montagem Experimental

#### 3.2.2.1. Reator com Fonte de Micro-ondas

Na Figura 3.2 é apresentada a representação esquemática do reator de plasma com fonte de micro-ondas. Observa-se que o reator é basicamente constituído de uma fonte de micro-ondas, de um tubo de quartzo, de um sistema de alimentação de gases e do sistema de bombeamento.

A descarga é gerada por uma fonte de micro-ondas de 2,45 GHz em um tubo de 5 mm de diâmetro interno. O gás passa por este tubo e chega a um tubo de 28 mm de diâmetro interno e 600 mm de comprimento. As amostras são posicionadas dentro do tubo de 28 mm de diâmetro interno, e ficam a aproximadamente 900 mm da descarga. Com esta distância as amostras encontram-se em pós-descarga distante. A fonte de micro-ondas utilizada permite variações de potência de 0 a 1000 W. Um

<sup>6</sup> Dados da Air Liquide, White Martins e AGA.

fluxo de ar comprimido é utilizado para resfriamento do tubo de descarga, enquanto que a *Surfaguide* é resfriada com água.

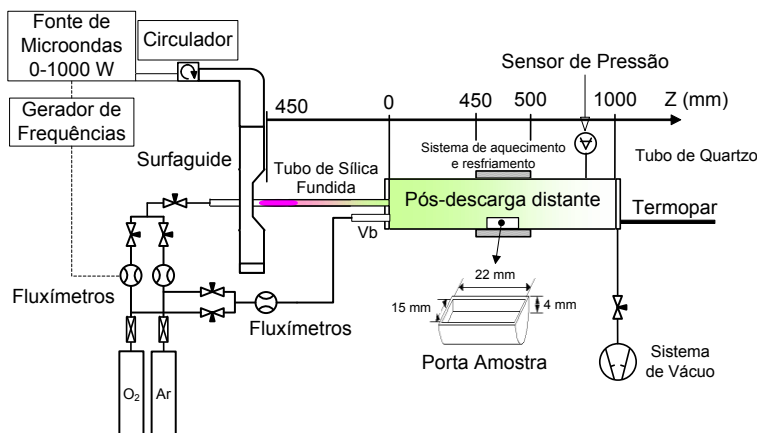


Figura 3.2 – Representação esquemática do reator de plasma com fonte de micro-ondas, para trabalhos em pós-descarga.

O sistema de alimentação de gases é composto por três fluxímetros fabricados pela empresa Leybold, sendo um de 1000 cm<sup>3</sup>/min para o argônio e um de 300 cm<sup>3</sup>/min para o oxigênio. O terceiro fluxímetro de 1000 cm<sup>3</sup>/min foi acoplado para a inserção de um fluxo suplementar de gás em pós-descarga.

A temperatura da amostra é monitorada através de um termopar tipo K colocado diretamente na amostra. Um sistema de aquecimento e resfriamento é acoplado em volta do tubo de pós-descarga, onde se encontra a amostra. A pressão de trabalho é monitorada nesta câmara através de um sensor de pressão do tipo Barocel. O sistema de bombeamento é composto por uma bomba mecânica marca Leybold, modelo Trivac D40B, com capacidade de fluxo de 40 m<sup>3</sup>/h.

As dimensões do porta-amostra (Figuras 3.2) estão de acordo com os trabalhos realizados por Mafra *et al.* (2008 a, b), os quais estudaram a interação de HTC com uma pós-descarga de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub> obtido por uma fonte de micro-ondas. Estes autores observaram que porta-amostras maiores do que este ocasionava em um tratamento

heterogêneo ao longo da amostra. Tal fato ocorria pelo rápido consumo das espécies ativas no início das amostras, ocorrendo nesta parte a fusão do HTC, sendo que o restante do material permanecia no estado sólido. Na Figura 3.3 é apresentada uma fotografia de uma pós-descarga de plasma de Ar-N<sub>2</sub> para verificar as condições de escoamento na região de tratamento. Nestes ensaios colocou-se um porta-amostra grande, localizado na região de tratamento, de onde se pode melhor visualizar variações no escoamento. Entretanto, o que se observa é um escoamento laminar em toda a extensão do porta-amostra. Caso houvessem instabilidades no fluxo, haveriam regiões mais claras e mais escuras.

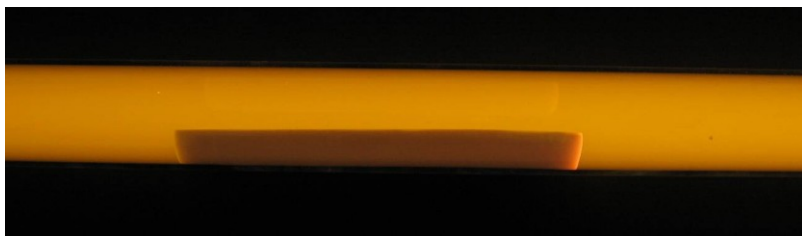


Figura 3.3 – Fotografia do porta-amostra em pós-descarga de Ar-N<sub>2</sub> para avaliação das condições de escoamento (Mafra, 2008).

### 3.2.2.2. Reator com Fonte DC Pulsada

Na Figura 3.4 é apresentada uma representação esquemática do reator de plasma com fonte DC pulsada. Observa-se que o reator é basicamente constituído de uma fonte DC pulsada, eletrodos na configuração cátodo-anodo, um tubo de quartzo, um sistema de alimentação de gases e um sistema de bombeamento.

A descarga é gerada entre dois eletrodos (cátodo-anodo) por uma fonte DC pulsada, com capacidade de até 700 V. A frequência utilizada nos ensaios foi de aproximadamente 1,75 kHz. O diâmetro interno do cátodo é de 30 mm e o anodo são as paredes metálicas do reator. As amostras são posicionadas em potencial flutuante dentro do cátodo, sendo estas expostas diretamente à descarga.

Em todas as condições manteve-se a corrente constante, podendo desta forma considerar a mesma densidade eletrônica. Um fluxo de água passa dentro do cátodo, o que possibilita manter constante a temperatura das

amostras, a qual é monitorada através de um termopar tipo K colocado diretamente nesta.

O sistema de alimentação de gases é composto por dois fluxímetros fabricados pela empresa Brooks Edward, sendo um de 1000 cm<sup>3</sup>/min para o Argônio e um de 500 cm<sup>3</sup>/min para o Oxigênio. A pressão de trabalho é monitorada nesta câmara através de um sensor de pressão do tipo Barocel. O sistema de bombeamento é composto por uma bomba mecânica marca Leybold, modelo Trivac D18B, com capacidade de fluxo de 18 m<sup>3</sup>/h.

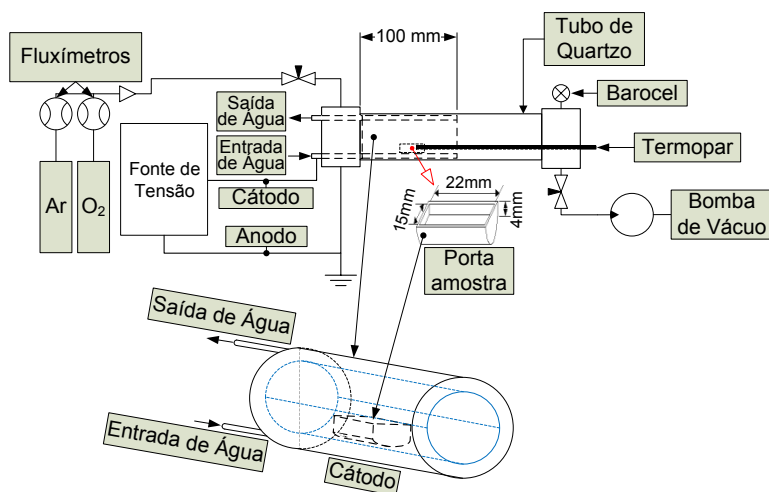


Figura 3.4 – Representação esquemática do reator de plasma com fonte DC pulsada.

### 3.2.3. Condições Experimentais

Anteriormente a realização dos tratamentos em plasma, foram realizados tratamentos em vácuo, com ou sem fluxo de O<sub>2</sub> ou Ar (Figura 3.5). Na primeira série de experimentos foram realizados tratamentos em vácuo (10<sup>-2</sup> torr) sem a presença de fluxo de gás. As temperaturas utilizadas foram de 40 e 60°C e os tempos de 5 a 120 min.

Já na segunda série de experimentos foram realizados tratamentos em vácuo na presença de fluxo de O<sub>2</sub> ou Ar, sendo a pressão utilizada de

3 torr. As temperaturas utilizadas foram de 40 e 60°C e os tempos de 5 a 120 min.

Tais séries de experimentos são úteis para isolar o efeito do processo de evaporação devido ao vácuo e à elevação da temperatura (40 e 60°C). Desta forma, pode-se melhor compreender o efeito do plasma na degradação do AE.

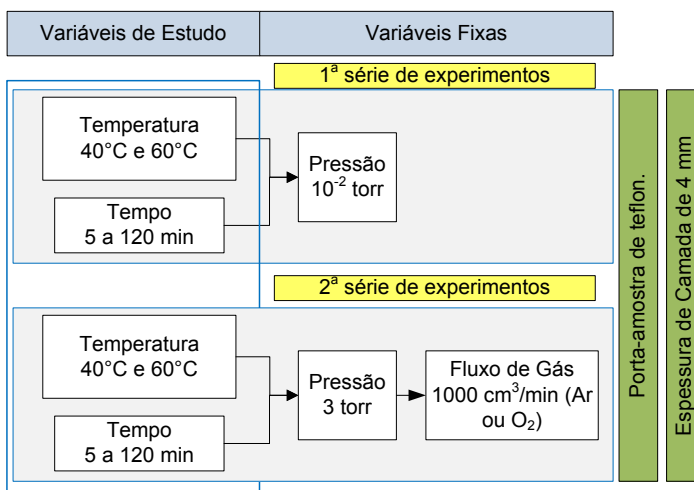


Figura 3.5 – Diagrama esquemático das condições experimentais estudadas em vácuo com e sem fluxo de O<sub>2</sub> ou Ar.

### 3.2.4. Condições Experimentais em Pós-descarga

Na Figura 3.6 é apresentado um diagrama esquemático das condições experimentais estudadas. Na 1ª série de experimentos foi estudada a influência da temperatura inicial e do tempo de tratamento. As variáveis de resposta foram a temperatura, a variação de massa (VM), a taxa de variação de massa (TVM), a composição química e o tamanho de cadeia carbônica. As temperaturas iniciais e a porcentagem de oxigênio foram selecionadas com base no trabalho de Mafra (2008). Pois um dos objetivos deste trabalho foi comparar os resultados deste trabalho com os resultados obtidos por este autor, sendo que o mesmo estudou a influência da temperatura para o HTC.

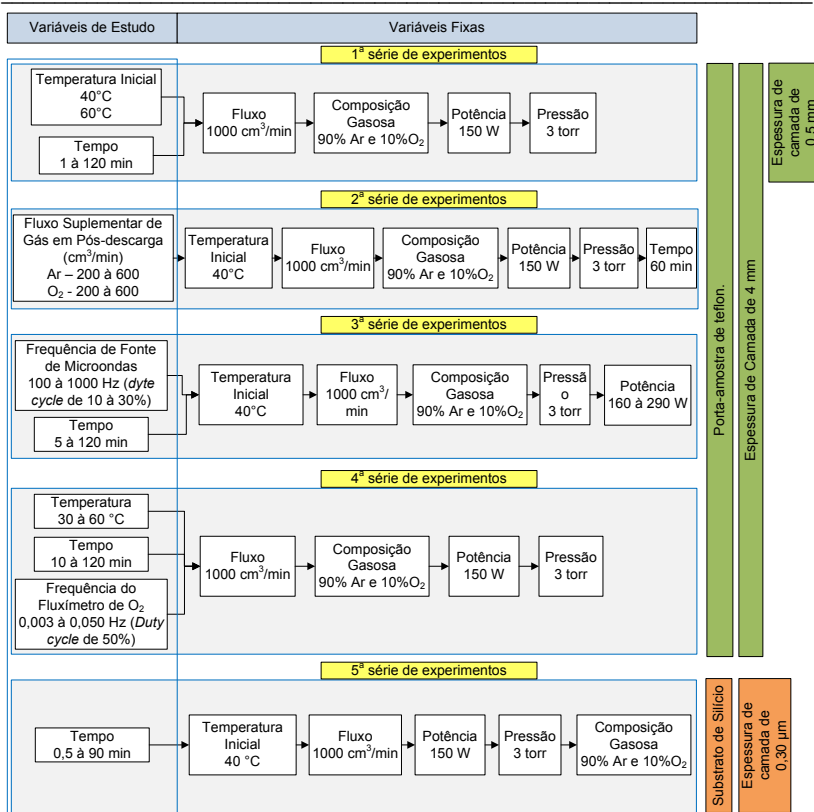


Figura 3.6 – Diagrama esquemático das condições experimentais estudadas em pós-descarga de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>.

Com o objetivo de observar a influência da relação O/O<sub>2</sub> na degradação do AE, foi introduzido em pós-descarga um fluxo suplementar de O<sub>2</sub> ou Ar (2ª série de experimentos). As variáveis de resposta foram a temperatura, a VM e a TVM. Tal fluxo foi inserido através da entrada “Vb” (Figura 3.2). Observa-se que a quantidade de fluxo e a composição gasosa da descarga não foram alteradas. Esta idéia se baseia no trabalho de Hoddy (2004) onde a autora mostrou que a relação O/O<sub>2</sub> era um parâmetro chave para se controlar o processo de funcionalização e decomposição do HTC.

Na 3ª série de experimentos, foram realizados alguns ensaios pulsando a fonte de micro-ondas, sendo estudada uma faixa de frequência de 100 a 1000 Hz. As variáveis de resposta foram a temperatura, a VM e a TVM. A fonte de micro-ondas utilizada pode ser controlada por um sinal externo de 0 a 5 V o que corresponde de 0 a 1000 W, numa relação linear. Para realizar tais tratamentos foi utilizado um gerador de funções (Figura 3.2), o qual foi acoplado à fonte de micro-ondas. Desta forma, utilizou-se um gerador de frequência como fonte de sinal, o qual foi monitorado através de um osciloscópio.

O efeito de pulsar o fluxímetro de  $O_2$  em um plasma de Ar foi estudado na 4ª série de experimentos. As variáveis de resposta foram a temperatura, a VM e a TVM. Para melhor compreensão da forma utilizada para a realização destes tratamentos, na Figura 3.7 é apresentada uma representação esquemática da forma de pulso do fluxímetro de  $O_2$  em um plasma de Ar, sendo que neste caso em um momento tinha-se plasma de Ar- $O_2$  e em outro momento tinha-se plasma de Ar. Os valores de tensões apresentados correspondem aos valores fornecidos aos fluxímetros para se ter uma porcentagem de 10% para o  $O_2$  (1,67 V) e de 90% para o Ar (4,5 V).

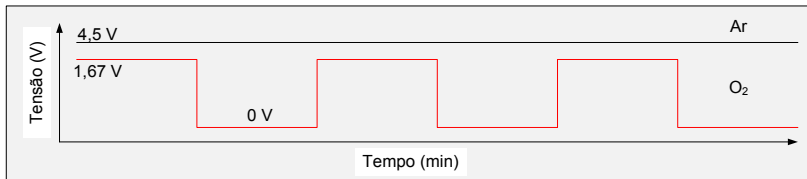


Figura 3.7 – Diagrama esquemático da forma dos pulsos de  $O_2$  em um plasma de Ar. Onde 4,5 V corresponde a  $900 \text{ cm}^3/\text{min}$  de Ar e 1,67 V corresponde a  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $O_2$ .

Uma vez conhecida a influência do volume no processo de funcionalização e decomposição do AE, optou-se por minimizar tal influência. Com isto, depositou-se uma camada fina de AE sobre um substrato de silício ( $Si/SiO_2$ ). Nestes ensaios (5ª série de experimentos) utilizou-se a mesma configuração dos parâmetros utilizados na 1ª série de experimentos. Tal substrato foi escolhido por se necessitar de uma superfície plana para a realização das análises por LDI-ToF-MS. As



variáveis de resposta foram a temperatura, a VM, a TVM, a composição química e o tipo de compostos.

### 3.2.5. Condições Experimentais em Descarga

As condições experimentais desta série de experimentos são apresentadas na Figura 3.8. Na 1ª série de experimentos foi estudada a influência da temperatura (40 e 60°C) e da potência fornecida pela fonte DC pulsada. A variável de resposta foi a VM. Neste caso a potência variou em função do tempo da fonte ligada ( $t_{on}$ ), sendo este de 60 a 90  $\mu$ s. O tempo da fonte desligada ( $t_{off}$ ) ficou constante em 470  $\mu$ s e a frequência da fonte foi de ~1,75 kHz, variando pouco em função do  $t_{on}$  utilizado.

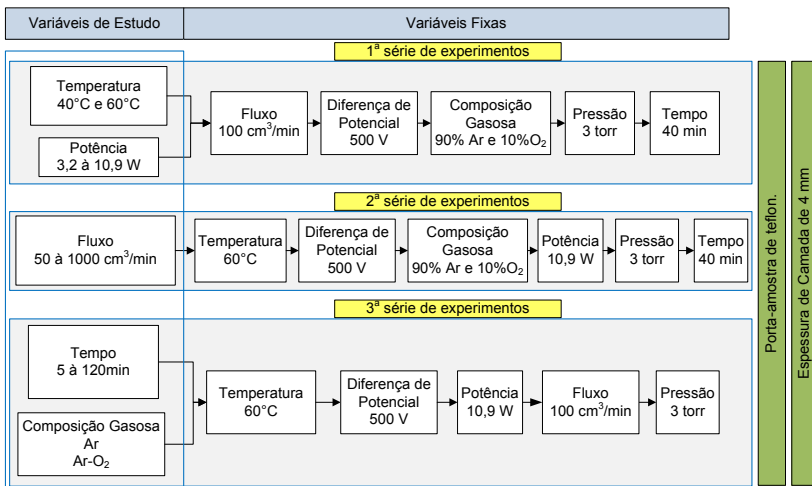


Figura 3.8 – Diagrama esquemático das condições experimentais estudadas diretamente numa descarga DC pulsada de plasma de Ar-10%O₂.

A influência do fluxo de gás foi estudada na 2ª série de experimentos, sendo a variável de resposta a VM. Para isto, após observar na 1ª série de experimentos que em uma temperatura de 60°C obtinha-se uma maior VM, selecionou-se esta temperatura de trabalho. Também foi

selecionada a maior potência, uma vez que, nesta potência a VM foi maior.

Na 3ª série foi utilizado o fluxo de gás, a temperatura e a potência que propiciaram uma maior VM nos resultados anteriores. Nesta, avaliou-se a influência do tempo e da composição gasosa em relação ao tempo de tratamento por plasma. As variáveis de resposta foram a VM, a TVM e a composição química.

### 3.2.6. Preparação das Amostras

Amostras de aproximadamente 1,2 g, o que corresponde a 4 mm de espessura de camada, foram preparadas para a realização dos tratamentos. Primeiramente o AE foi fundido em um Becker (1ª Etapa), utilizando para isto um sistema de aquecimento, e logo após a sua fusão, o AE foi vazado em um porta-amostra de teflon (2ª Etapa) (Figura 3.9). O mesmo procedimento foi utilizado para preparar as amostras de 0,5 mm de espessura, entretanto, nestas amostras o porta-amostra de teflon comportava 0,15 g de AE.

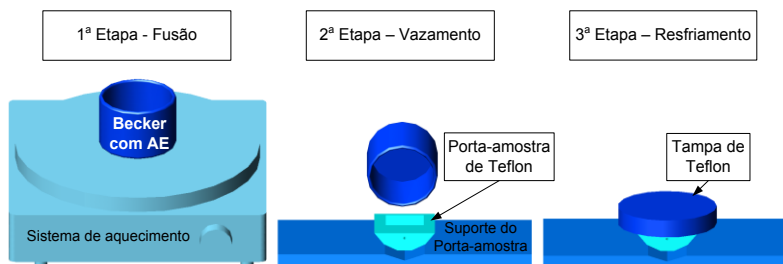


Figura 3.9 – Diagrama esquemático do processo de preparação das amostras em porta-amostra de teflon.

Para minimizar o gradiente de temperatura durante a solidificação, o que poderia resultar em heterogeneidades estruturais na amostra, estas foram cobertas com uma tampa de teflon (Figura 3.9) logo após a vazão, permanecendo cobertas até atingirem a temperatura ambiente ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ) (3ª Etapa). Na Figura 3.10 é apresentada uma fotografia de uma amostra de AE de 4 mm de espessura.

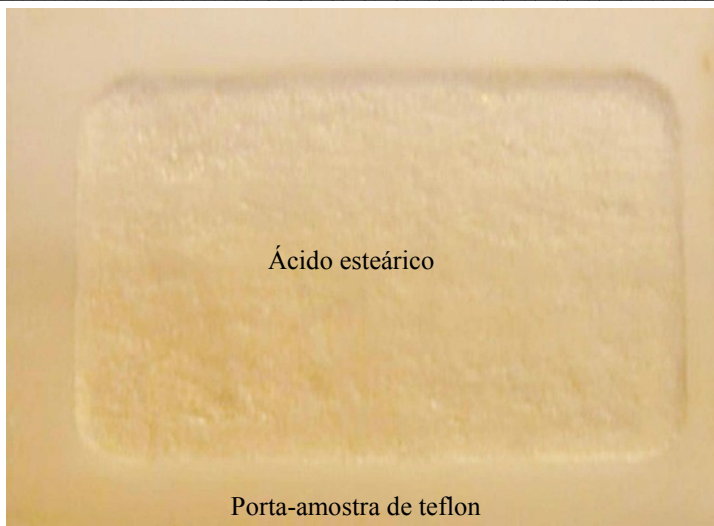


Figura 3.10 – Amostra de AE de espessura de 4 mm. Porta-amostra de teflon.

As amostras com uma camada fina de AE tiveram como porta-amostra um substrato de silício ( $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ). Conforme apresentado na Figura 3.11, primeiramente o sistema de aquecimento era mantido ligado por 1 h para estabilização da temperatura em  $160^\circ\text{C}$  (1ª Etapa), em seguida um Becker com AE era colocado sobre o sistema e permanecia por 20 min para novamente entrar em estabilidade térmica (2ª Etapa).

Após estes dois tempos de estabilização, um substrato de silício era colocado sobre o Becker e permanecia por 10 min (3ª Etapa). Durante estes 10 minutos o AE evaporava do Becker e se condensava no substrato de silício (Figura 3.12). Observa-se que a camada é formada por gotas de AE. Após o depósito de AE foi utilizada uma balança analítica com precisão de 0,01 mg para pesagem das amostras. A espessura do filme de AE era de  $\sim 0,3 \mu\text{m}$ . Utilizando o analisador de imagens Image Pro-Plus, chega-se que o diâmetro médio das gotas de AE é de  $17,8 \pm 2,5 \mu\text{m}$ . A massa destas amostras é de  $0,05 \pm 0,01 \text{ mg}$ .

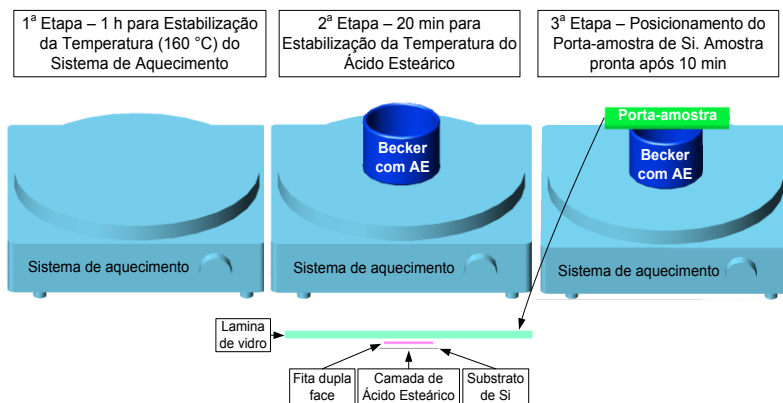


Figura 3.11 – Diagrama esquemático do processo de preparação das amostras em porta-amostra de silício.

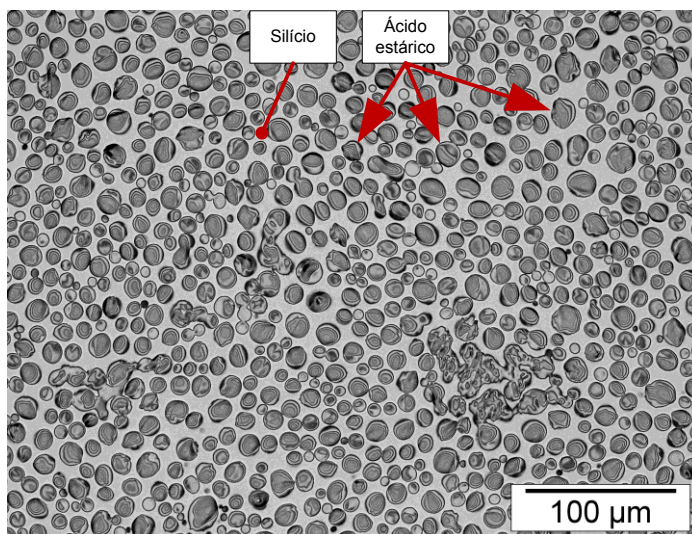


Figura 3.12 – Fotomicrografia de uma camada de AE depositada sobre um substrato de silício (Si/SiO<sub>2</sub>).

### 3.3. Análises

#### 3.3.1. Variação de Massa e Taxa de Variação de Massa

Os tratamentos do AE foram realizados seguindo-se estudos de sua cinética de reação. A avaliação mais imediata do resultado de cada tratamento foi realizada pela medição da VM, expressa em miligramas (equação 3.1). Onde:  $\Delta m$  é a VM;  $m_f$  é a massa após os tratamentos por plasma e;  $m_i$  é a massa antes dos tratamentos. Para tais análises foi utilizada uma balança com precisão de 0,1 mg, sendo as amostras pesadas antes e após os tratamentos por plasma.

$$\Delta m = m_f - m_i \quad \text{Equação 3.1}$$

Justamente para avaliar a cinética reacional, também foi calculada a TVM (equação 3.2). Onde: A é a área das amostras;  $\Delta m$  é a VM e;  $\Delta t$  é o tempo de tratamento.

$$TVM = \frac{1}{A} \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad \text{Equação 3.2}$$

#### 3.3.2. Análise Química

Através das análises químicas é possível saber quais os elementos químicos (carbono, oxigênio e hidrogênio), presentes no AE, que são removidos e, se ocorre a funcionalização do AE por oxigênio.

Foram feitas análises de composição química no “*Centre National de la Recherche Scientifique – CNRS*”, as análises foram realizadas pela técnica coulométrica e catarométrica, sendo quantificados os elementos C, H e O. Também foram realizadas análises de composição química no laboratório de engenharia química da UFSC, sendo quantificados os elementos C e H. Neste último caso a quantidade de oxigênio foi determinada subtraindo-se as quantidades de carbono e hidrogênio.

Tais medidas de análise química foram realizadas em locais diferentes devido aos tratamentos em pós-descarga terem sido realizados no Institut Jean Lamour – França e, os tratamentos em descarga terem sido realizados no LabMat – UFSC – Brasil.

Na Figura 3.13 é apresentada uma representação esquemática das regiões de análise química. Dos tratamentos realizados em pós-descarga, foram enviadas amostras da região A1,2,3, B1,2,3 e C1,2,3, sendo o tempo de tratamento de 90 min. A seleção destas regiões permite analisar a composição química das amostras em função do fluxo de gás em pós-descarga e em função da profundidade. Onde 1, 2 e 3 corresponde a 0, 2 e 4 mm de profundidade. A região A1 foi também analisada em função do tempo de tratamento (1 a 120 min).

As amostras tratadas em descarga foram avaliadas somente na superfície, o que corresponde a Região A1 (Figura 3.13). Estas análises foram realizadas em função do tempo (5 a 120 min) de tratamento por plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>.

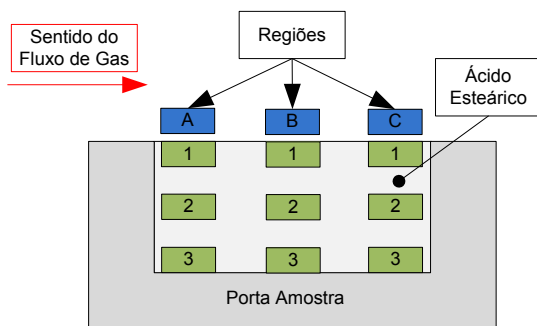


Figura 3.13 – Representação esquemática das regiões selecionadas nas amostras para serem enviadas para análise química.

### 3.3.3. Cromatografia de Permeação em Gel (SEC)

Através das análises por cromatografia de permeação em gel é possível determinar se o AE sofre ramificação e/ou quebra de suas cadeias carbônicas durante o tempo de tratamento por plasma. Devido à necessidade de uma quantidade maior de material para a realização destas análises, as amostras tratadas em pós-descarga foram analisadas quanto à região A1 e C1 da Figura 3.13. Estas duas regiões foram consideradas como sendo somente uma região.

As análises de SEC foram realizadas pelo *Laboratoire Polymères, Colloïdes, Interfaces, da Université du Maine, em Le Mans – França*. O

equipamento possui uma bomba isocrática (Gilson 302), um injetor automático (Gilson 234), um refratômetro diferencial (Waters R410), um detector UV (*Spectra Physics UV1000*) e uma coluna de 600 mm (*PL gel 100 A – Polymer Lab*). A aquisição de dados e seu tratamento são realizados por meio de um programa específico, desenvolvido em “*Le Mans*” pela equipe da Dra. Fabienne Poncin-Epaillard.

### **3.3.4. Análises por Desorção/Ionização por Laser Utilizando Um Espectrômetro de Massa por Tempo de Vôo (LDI-ToF-MS)**

Análises por Desorção/Ionização por Laser foram realizadas utilizando um Espectrômetro de Massa por tempo de vôo Reflex IV modificado (LDI-ToF-MS) (Bruker Daltonics, Bremen, Germany). Um segundo Laser foi adicionado ao instrumento para alcançar Desorção/Ionização direta. Nesta análise um Laser Nd:YAG (MiniLite II, Continuum, Evry, France) foi utilizado para produzir um feixe de Laser de 266 nm. As condições de irradiação foram ajustadas abaixo do limiar de ionização para prevenir a degradação das amostras.

Por estas análises é possível determinar a evolução dos compostos que se formam em função do tempo de tratamento por plasma. As amostras analisadas por esta técnica são aquelas preparadas sobre um substrato de silício.

### **3.3.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)**

Foram analisadas as amostras de AE depositado sobre um substrato de silício. Estes ensaios foram realizados para se determinar as concentrações atômicas (C, H, O e N) e os compostos que se formam após os tratamentos por plasma.

As análises por XPS foram realizadas por meio de um espectrômetro Thermo VG Microlab 350, utilizando um monocromador Al K $\alpha$  e Mg K $\alpha$  como fonte de raios-X operada à 300 W e um analisador esférico. Espectros de alta resolução de C1s e O1s foram obtidos a cada 0,05 eV para uma energia constante de 20 eV. Os espectros foram obtidos de 1 eV a 100 eV. A pressão utilizada dentro da câmara de análise foi de  $5 \times 10^{-9}$  mbar. O ângulo de análise foi de 90° em relação à superfície da amostra. A superfície analisada foi de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ . Para compensar o efeito

de carregamento da superfície, um feixe de elétrons de 28 eV foi utilizado.

O tratamento dos espectros (concentração atômica, ajuste das curvas, etc.) foi realizado após a remoção da linha de base através do programa CasaXPS. As concentrações atômicas foram calculadas utilizando-se um fator de sensibilidade relativa Scofield através do banco de dados do programa CasaXPS. As amostras foram introduzidas logo após o tratamento por plasma para minimizar a contaminação pelo ar ambiente.

### **3.3.6. Difração de Raios-X (DRX)**

Com o objetivo de saber qual o tipo de estrutura das amostras antes dos tratamentos por plasma, foi feita uma análise por DRX. Esta análise foi realizada utilizando um equipamento Philips X'Pert MDP, uma radiação de Cu  $\alpha$ , um programa computacional Philips – PC indentify 2.1 e um banco de dados ISDD PDF – 2 2001.

As amostras analisadas compreendem aquelas após a fusão do AE e vazamento em um porta-amostra de teflon (Figura 3.9). A espessura de camada foi de 4 mm (Figura 3.10). Sendo as análises realizadas logo após a preparação das amostras.

### **3.3.7. Análise Térmica Diferencial (DTA)**

Antes dos tratamentos por plasma, com o objetivo de verificar a presença das possíveis diferentes fases (sólida e líquida) nas amostras, foram realizadas análises por DTA, utilizando o equipamento METZCHSTA modelo 409C. Foram realizados ensaios de 20 a 146°C, com taxa de aquecimento de 1°C/min. Foram utilizadas duas atmosferas sendo uma de argônio e a outra de oxigênio.

Nestas análises primeiramente o AE foi fundido e vazado em um porta-amostra de teflon (Figura 3.9). A espessura de camada foi de 4 mm (Figura 3.10). Sendo as análises realizadas logo após a preparação das amostras.

### **3.3.8. Microscopia Ótica (MO)**

Antes e após os tratamentos por plasma, com o objetivo de avaliar a degradação do AE depositado sobre silício, foi utilizada a técnica de



---

MO. As análises foram realizadas em um Microscópio Ótico Leica modelo DM-400M.

Foram analisadas as superfícies das amostras logo após os tratamentos em pós-descarga de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Neste caso, não foi necessário realizar preparação metalográfica, pois o substrato de silício, sendo plano, permite uma visualização direta por MO.



# CAPÍTULO 4

## Resultados e Discussões

[O único lugar aonde o  
sucesso vem antes do  
trabalho é no dicionário.  
*Albert Einstein*]

---

## 4.1. Introdução

Os resultados estão divididos em duas partes principais: na primeira parte estão os resultados dos tratamentos realizados em pós-descarga de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub> utilizando um reator com fonte de micro-ondas e; na segunda parte estão os resultados dos tratamentos realizados diretamente em plasma de Ar e Ar-10%O<sub>2</sub> utilizando um reator com fonte DC pulsada.

Os tratamentos realizados em pós-descarga tiveram como objetivo estudar o efeito das espécies quimicamente ativas O e O<sub>2</sub> (excitadas ou não) na degradação do AE. Já os tratamentos realizados em descarga objetivaram estudar a influência combinada das espécies quimicamente ativas com as espécies carregadas (íons e elétrons) e fótons.

Nos tratamentos realizados em pós-descarga alguns parâmetros principais foram estudados com o objetivo de entender quais as influências destes sobre o processo de funcionalização e decomposição<sup>7</sup> do AE, são eles: temperatura inicial de tratamento; efeito de um fluxo suplementar de O<sub>2</sub> ou Ar; efeito da frequência de pulso da fonte de micro-ondas; efeito da espessura da camada de AE; efeito de pulsar o fluxo de O<sub>2</sub> em um plasma de Ar e; tempo de tratamento.

Alguns dos parâmetros foram estudados tanto em pós-descarga como em descarga. Entretanto, outros parâmetros mostram-se interessantes e foram estudados, como: temperatura de tratamento; potência da fonte de alta tensão; fluxo de gás; tempo de tratamento e; composição gasosa (Ar ou Ar-O<sub>2</sub>).

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais de variação de massa (VM), de taxa de variação de massa (TVM), de composição química, de tamanho de cadeias carbônicas, dos compostos que se formam e dos mecanismos de interação entre o ácido esteárico (AE) com as espécies presentes em plasma de Ar-O<sub>2</sub>. Também é apresentada uma breve comparação do comportamento do AE e do hexatriacontano (HTC) ambos tratados em pós-descarga.

Anteriormente a realização dos tratamentos por plasma, foi realizada uma análise por difração de raios-X para verificar a estrutura das amostras de AE (Figura 4.1). A linha em vermelho e mais fina é o espectro padrão do AE (carta de referência nº 00-038-1923). Observa-se

---

<sup>7</sup> Por decomposição entende-se a formação de compostos voláteis, os quais são retirados pelo fluxo de gás. Isto ocasiona em perda de massa pelas amostras.

---

que se trata de um policristal. Desta forma, em todos os tratamentos foi negligenciado o efeito de orientação cristalográfica sobre a velocidade dos tratamentos nas amostras (Egitto *et al.*, 1985; Egitto, 1990).

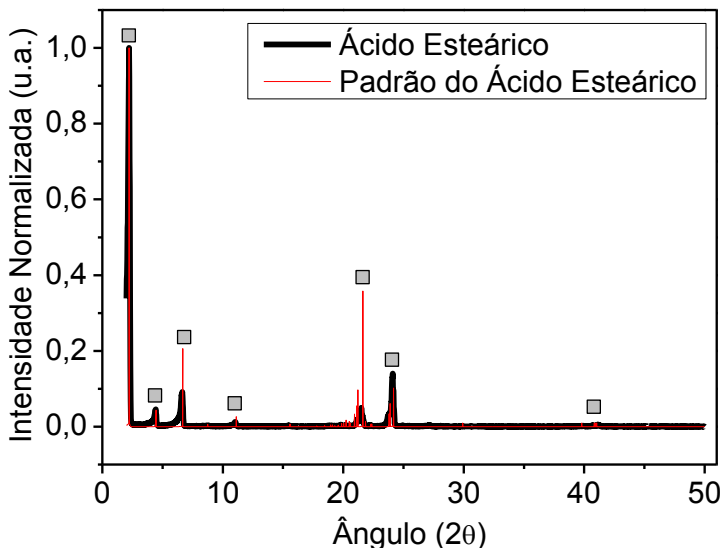


Figura 4.1 – Espectro de difração de raios-X de uma amostra de ácido esteárico de 4 mm de espessura antes dos tratamentos por plasma.

Também foram realizadas Análises Térmicas Diferenciais (DTA) (Figura 4.2) das amostras antes dos tratamentos por plasma para averiguar a existência de fases em função da temperatura. Observa-se que as amostras apresentam somente uma transformação de fase, a qual inicia a  $\sim 70^{\circ}\text{C}$ , justamente na temperatura de fusão do AE estabelecida pelo fabricante. A faixa de temperatura de transformação da fase sólida para a líquida deve estar associada a impurezas do material de estudo, uma vez que este tem pureza de 98%.

Nas análises por DTA dois tipos de atmosferas (Ar e  $\text{O}_2$ ) foram utilizados e os resultados mostram o mesmo comportamento em ambas. Logo, a presença de uma ou outra atmosfera não causa novas transformações de fases no AE. Com isto, qualquer formação de novas

fases nas amostras de AE é decorrente das modificações sofridas por este durante os tratamentos por plasma.

Para avaliar a função do plasma no tratamento do AE, experimentos foram realizados a 40 e 60°C sem plasma e sob vácuo, com e sem fluxo de O<sub>2</sub> ou Ar. Os tempos foram de 5 a 120 min. Observou-se após ambas as condições de tratamento que a VM era praticamente nula. Com isto, toda VM apresentada neste trabalho é decorrente das modificações do AE durante os tratamentos por plasma em pós-descarga e na descarga.

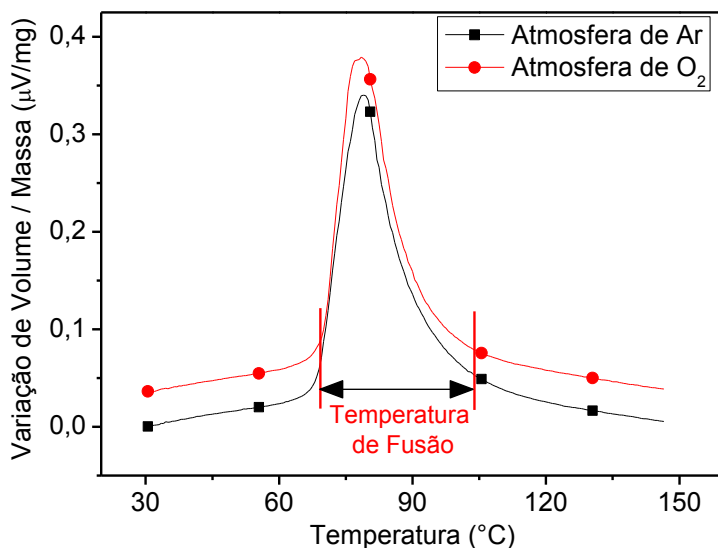


Figura 4.2 – Espectro de análise térmica diferencial das amostras de AE em atmosfera de Ar ou de O<sub>2</sub> antes dos tratamentos por plasma.

## 4.2. Resultados dos Experimentos Realizados em Pós-Descarga

### 4.2.1. Efeito da Temperatura Inicial e do Tempo de Tratamento

Nestes ensaios a fonte de micro-ondas e o fluxo de gás foram mantidos contínuos. As variáveis estudadas nesta seção foram a temperatura inicial de tratamento, a qual foi de 40°C ( $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ ) e 60°C

( $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ ), e o tempo de tratamento (1 a 120 min). Tais condições foram realizadas tendo uma espessura de camada de AE de 0,5 e 4 mm. Para se chegar à temperatura desejada, utilizou-se um sistema de aquecimento posicionado em volta do tubo de quartzo. Após uma etapa transitória de aquecimento (aproximadamente 20 min), uma vez que a temperatura das amostras era constante e igual a 40 ou  $60^{\circ}\text{C}$ , o sistema de aquecimento era desligado e a temperatura evoluía em função das reações químicas exotérmicas e endotérmicas das espécies quimicamente ativas com o AE.

Os primeiros tratamentos foram realizados em amostras com espessura de camada de AE de 4 mm. Os resultados da evolução temporal de temperatura das amostras são apresentados na Figura 4.3. Quando a amostra era exposta a pós-descarga, mesmo o sistema de aquecimento estando desligado, a temperatura subia rapidamente. Para uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ , a temperatura das amostras aumentava até 30 min para  $59^{\circ}\text{C}$  e, em seguida, diminuía até 120 min para  $43^{\circ}\text{C}$ . Um comportamento diferente foi observado para uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ , sendo que para este caso a temperatura das amostras aumentava até 5 min para  $67^{\circ}\text{C}$  e logo após diminuía para  $63^{\circ}\text{C}$  e não mais se alterava durante os 120 min de tratamento.

Observando os resultados de temperatura das amostras, pode-se pensar que a temperatura aumentava devido à temperatura do gás. Entretanto, para uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  é fácil observar que se a amostra aquecesse somente em função da temperatura do gás, não existiria motivo para que esta diminuísse após determinado tempo de tratamento. Resultados semelhantes de temperatura foram observados por Mafra *et al.* (2008 a, b) e por Hody *et al.* (2006) estudando a degradação de HTC em pós-descarga de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Estes autores mostraram que até a fase gasosa era aquecida quando esta interagiu com a amostra. Tais resultados estão associados às reações químicas exotérmicas e endotérmicas.

Os resultados de VM e de TVM em função do tempo de tratamento para  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  são apresentados na Figura 4.4. Utilizando uma ou outra temperatura inicial de tratamento, chega-se a comportamentos diferentes das amostras. Em todos os experimentos observa-se funcionalização após determinado tempo de tratamento. Para  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  isto ocorre após 3 min e para  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  isto ocorre após

1 min. Nos experimentos com  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ , a evolução temporal de VM é quase linear com inclinação positiva.

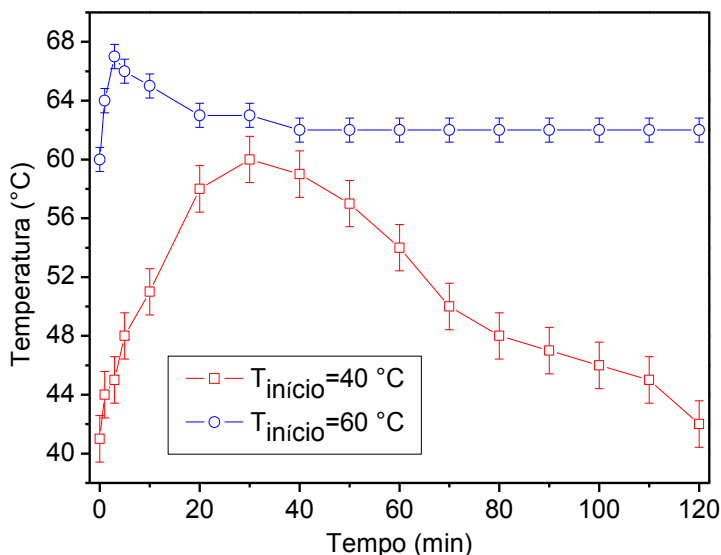


Figura 4.3 – Temperatura das amostras em função do tempo e da temperatura inicial de tratamento em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Camada de AE de 4 mm de espessura.

A evolução da VM em função do tempo de tratamento das amostras com  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  apresenta três partes distintas: 1) Até aproximadamente 45 min, observa-se um ganho de massa quase linear, cuja inclinação é praticamente igual àquela para  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ ; 2) A partir de 45 min, as amostras perdem massa rapidamente até 60 min, após isto até 90 min a cinética se torna praticamente nula. Nesta etapa do tratamento o material sofre grandes transformações; 3) Devido a transformações sofridas até 90 min, observa-se que o processo de decomposição passa a ser mais importante, por consequência, o material perde massa até 120 min. Os resultados de TVM para uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  mostram que de 1 para 5 min a TVM passa de negativa para positiva, ou seja, no início as amostras perdem massa e com a evolução do tempo estas passam a ganhar massa. Isto mostra que nos primeiros minutos de tratamento tem-



se uma maior decomposição do que funcionalização do AE. De 5 a 45 min tem-se uma menor inclinação da curva, o que mostra uma menor funcionalização das amostras ou a formação de compostos mais resistentes ao ataque por plasma. Entretanto, esta região da curva tem inclinação positiva e linear em função do tempo, o que mostra uma cinética reacional constante. Já de 45 a 120 min a TVM diminui lentamente, o que mostra uma menor cinética reacional, o que pode ser decorrente da formação de compostos mais resistentes ao ataque por plasma. De 90 a 120 min esta diminuição da TVM também está associada a perda de massa pelas amostras.

Os resultados de TVM para  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  estão de acordo com os resultados de temperatura, os quais mostram uma cinética reacional alta até ~35 min, o que aumenta a temperatura pelas reações químicas exotérmicas e endotérmicas. De 45 a 120 min a TVM e a temperatura diminuem, os quais estão relacionados a uma menor cinética reacional.

Os resultados de TVM para  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  mostram que de 1 a 3 min a TVM passa de negativa para positiva, a qual aumenta rapidamente até 5 min. Isto mostra que no início as amostras perdem massa e com a evolução do tempo estas passam a ganhar massa. De 5 até 120 min a TVM é constante, o que está de acordo com os resultado de temperatura e de variação de massa, ou seja, a temperatura é constante e a massa das amostras aumenta linearmente em função do tempo. Com isto, pode-se concluir que se tem uma cinética reacional constante de 5 a 120 min. Neste caso a formação de compostos mais resistentes deve ocorrer de 1 a 5 min e mais intensamente a partir de 90 min.

Na Figura 4.5 é mostrada uma série de fotos da superfície das amostras em função do tempo de tratamento para uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ . Após 3 min, mesmo a temperatura das amostras sendo  $44^{\circ}\text{C}$ , ou seja,  $\sim 25^{\circ}\text{C}$  abaixo da temperatura de fusão do AE, a superfície começa a fundir-se e apresenta bolhas de composição não identificada. Após 5 min, praticamente toda a superfície está no estado líquido. Isto mostra que os compostos que se formam a partir do AE possuem tamanho de cadeia carbônica menor. Em função do tempo as bolhas aumentam de tamanho e diminuem em quantidade. Ao final do processo têm-se bolhas grandes e uma camada com aspecto “pastoso”.

Para uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  (Figura 4.6), após 1 min de tratamento, uma fase líquida e bolhas aparecem na superfície das amostras. Neste caso, a temperatura das amostras é de  $64^{\circ}\text{C}$ , temperatura esta ainda inferior a

temperatura de fusão do AE. A presença desta fase líquida a uma temperatura maior do que a observada para o caso de uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ , induz provavelmente a uma modificação dos processos físico-químicos. Neste caso ( $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ ), as bolhas também aumentam de tamanho em função do tempo e a quantidade destas diminui. Ao final do processo tem-se novamente uma camada com aspecto “pastoso”.

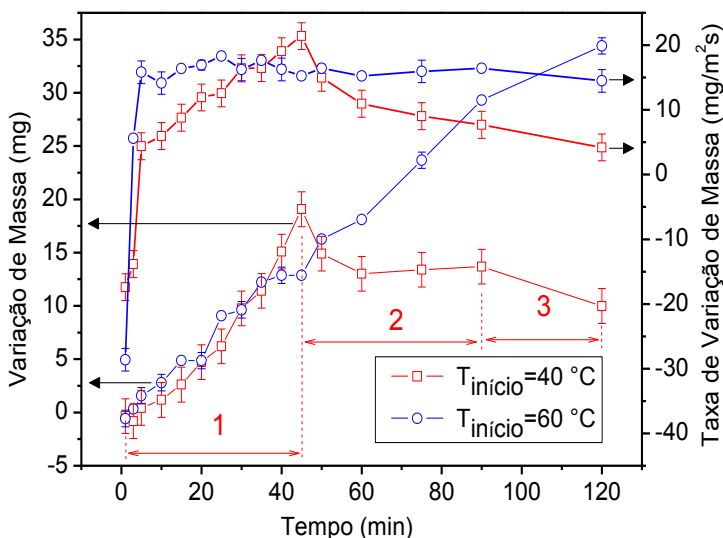


Figura 4.4 – Evolução da VM e da TVM em função do tempo de tratamento para  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ . Tratamentos realizados em PD de plasma de  $\text{Ar}-10\%\text{O}_2$  em amostras com camadas de AE de 4 mm de espessura e massa inicial de  $\sim 1200$  mg.

As amostras iniciadas com uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  apresentam aspecto muito diferente das amostras iniciadas com uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ . A primeira grande diferença está relacionada à coloração. No primeiro caso as amostras têm uma coloração amarelada muito mais forte do que no segundo caso. Isso confirma a existência de fragmentos de diferentes composições e/ou tamanho. Esta coloração amarelada pode ser também decorrente da formação de duplas ligações  $\text{C}=\text{C}$  e/ou funcionalização por oxigênio (Ikada *et al.*, 1999).

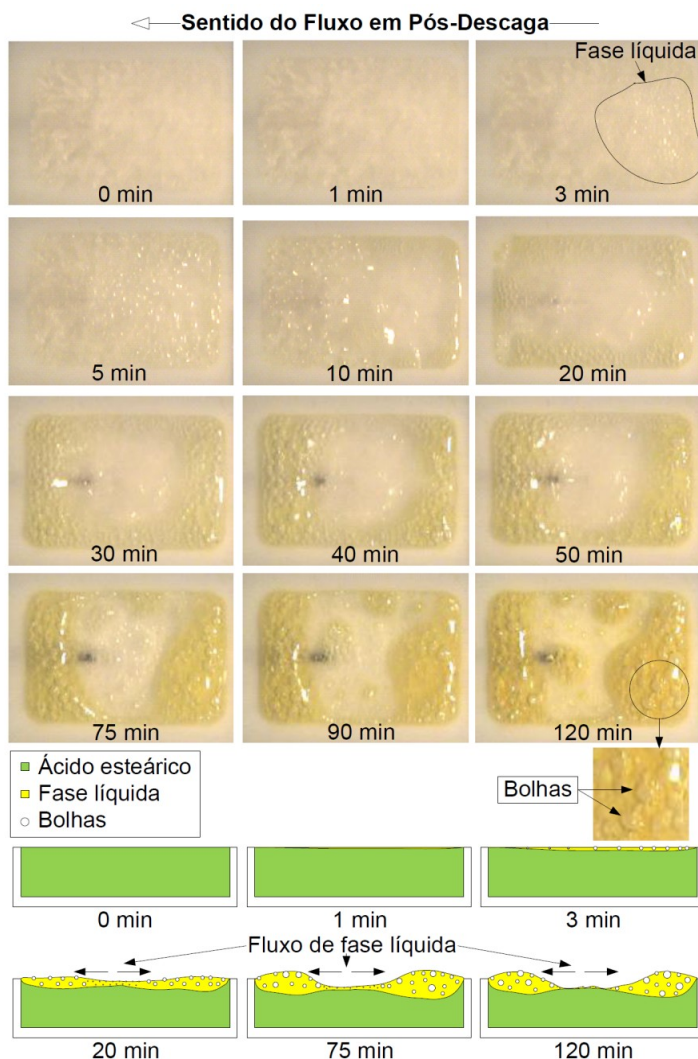


Figura 4.5 – Evolução da superfície das amostras em função do tempo de tratamento em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Camada de AE de 4 mm de espessura e  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ .

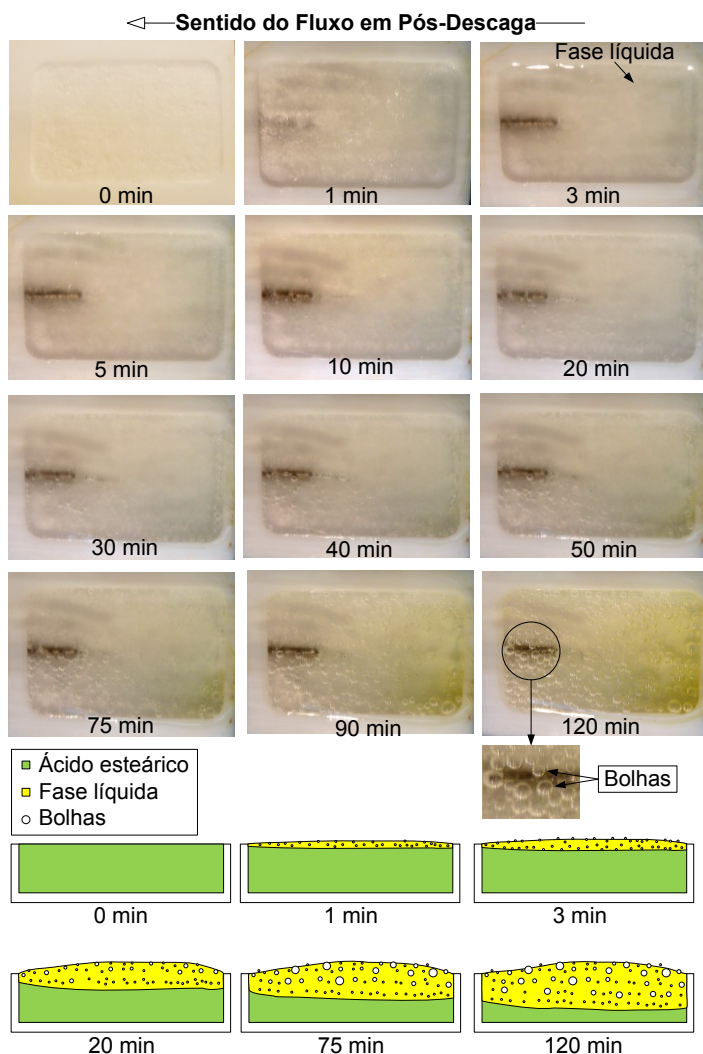


Figura 4.6 – Evolução da superfície das amostras em função do tempo de tratamento em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Camada de AE de 4 mm de espessura e  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ .

Sendo que as amostras ganham massa, muito provavelmente a coloração amarelada deve ser decorrente do processo de funcionalização. A segunda diferença observável a olho nu é que após 120 min o centro das amostras com  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  fica sólido e a parte líquida se concentra nas bordas. Já as amostras iniciadas com uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  apresentam somente uma camada líquida homogênea durante os 120 min de tratamento.

Nos dois casos, quando a fase líquida recobre a superfície das amostras, as espécies quimicamente ativas presentes em pós-descarga reagem com um material que não é mais o AE e, sim, subprodutos das primeiras reações. Isso não significa que não existe mais interação com AE. Na verdade, duas possibilidades podem ser propostas: seja das espécies quimicamente ativas da fase gasosa que difundem através da fase líquida e atingem uma subcamada de AE ainda no estado sólido ou; seja pela difusão das cadeias de AE que difundem através da fase líquida até a superfície das amostras (Schweitzer e Schmidt, 2003; Paynter e Benalia, 2004).

A primeira possibilidade resulta na capacidade de certas espécies do oxigênio molecular no estado metaestável de difundir dentro do líquido sem perderem suas energias internas. Esse é o caso do oxigênio *singlet*  $\text{O}_2(^1\Delta\text{g})$ , como mostrado por Schweitzer e Schmidt (2003). A segunda possibilidade se baseia no fato de a superfície estar depreciada de AE, com isto, existe um gradiente de concentração entre o centro e a superfície das amostras. Isso faz com que moléculas de AE se difundam até a superfície (Paynter e Benalia, 2004).

Quando a  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ , após 30 min, a funcionalização continua sensivelmente com a mesma cinética e a temperatura se estabiliza. Considerando que a fonte de calor é devido às reações químicas exotérmicas e endotérmicas, isso significa que as reações químicas ocorrem à velocidade constante. Isso pode ser observado na Figura 4.4, onde se tem um ganho de massa constante em função do tempo de tratamento.

Pode-se deduzir igualmente que a tensão de vapor da fase líquida é suficientemente fraca para que sua evaporação não conduza a uma perda de massa. Desta forma, a funcionalização do material é superior. No caso de uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  ocorre o contrário, após 45 min de tratamento o material sofre decomposição e a temperatura fica abaixo de  $57^{\circ}\text{C}$ . Entretanto, a etapa de decomposição não progride após este tempo e a

massa do material não se altera. Somente com 120 min observa-se uma decomposição mais acentuada.

Dos resultados apresentados acima, chega-se as seguintes hipóteses:

- ❖ Qualquer que seja a temperatura inicial de tratamento (40 ou 60°C), o AE sofre funcionalização e se fragmenta. A funcionalização é observada por um ganho de massa, enquanto que o processo de fragmentação é observado pela formação de uma fase líquida abaixo da temperatura de fusão. Tal resultado é confirmado pelos resultados de DTA, onde se observa somente uma transição de fase na temperatura de fusão do AE;
- ❖ O tamanho das cadeias carbônicas formadas é dependente da temperatura inicial. Neste caso supõe-se que para uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  o tamanho das cadeias carbônicas seja maior, visto que o material sofre funcionalização durante todo o tempo de tratamento. Já no caso de  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  observa-se uma fragmentação mais acentuada a partir de 45 min de tratamento, onde se tem uma perda de massa;
- ❖ Após a modificação do AE, a nova camada formada sobre a superfície das amostras tem uma função de proteção do núcleo não modificado. Tais produtos formados sofrem pouco o processo de decomposição e, devido às espécies quimicamente ativas reagirem com estes subprodutos, o material abaixo não se degrada.

Novamente comparando os resultados quando uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  ou uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  foi utilizada, observa-se pelas Figuras 4.5 e 4.6 comportamentos diferentes em função do tempo de tratamento. A modificação da temperatura inicial induz a modificação da espessura de camada de AE modificado.

Realizando um corte transversal das amostras tratadas durante 120 min (Figura 4.7) observa-se que as amostras cuja  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  tem uma espessura de camada modificada maior do que as amostras cuja  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ . Aproximadamente, a espessura da amostra com  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  é de 2,5 mm e da amostra com  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  é de 1 mm. Isto mostra que o volume tem influência na funcionalização e decomposição do AE, o que dificulta a interpretação dos resultados quanto às modificações físico-químicas e de cinética reacional.

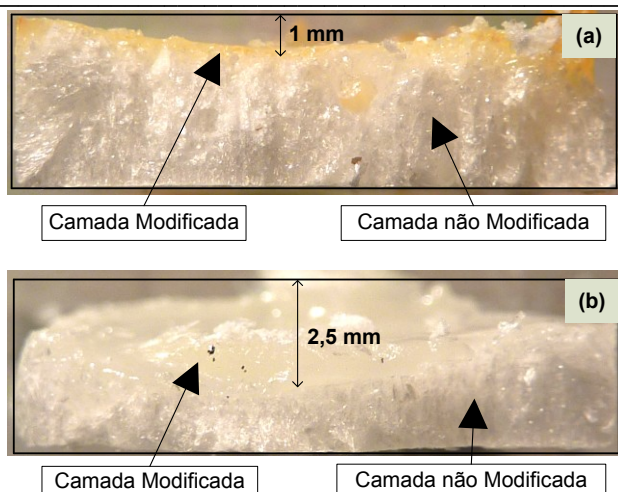


Figura 4.7 – Espessura de camada modificada de AE em função da temperatura inicial de tratamento (40 e 60°C) em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Tempo de tratamento de 120 min. Corte transversal do centro das amostras de 4 mm de espessura de camada.

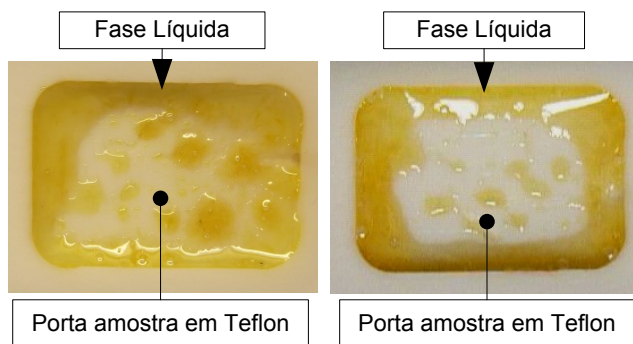


Figura 4.8 – Superfície das amostras após 120 min de tratamento em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Espessura de camada de AE de 0,5 mm e  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  (a) e  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  (b).

Analisando o comportamento do AE em relação à VM (Figura 4.4) e em relação à evolução da superfície das amostras (Figuras 4.5 e 4.6) chega-se à hipótese que a temperatura inicial afeta somente a cinética reacional. Desta forma, para todos os casos o AE seria modificado pelas espécies ativas presentes em pós-descarga segundo os mesmos processos físico-químicos. Uma forma de testar esta hipótese é utilizando uma camada menos espessa, que neste caso foi de 0,5 mm de espessura. Utilizando uma camada mais fina, se somente a cinética das reações é afetada, a VM após o tratamento deveria ser a mesma. Isto se baseia no fato que toda a amostra é modificada, tanto para  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  quanto para  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  (Figura 4.8).

Os resultados de VM e de TVM em função do tempo de tratamento para uma camada com espessura de 0,5 mm são apresentados na Figura 4.9. Comparando o ganho de massa das amostras com uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  com as amostras com uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ , chega-se que em todas as condições para uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  a VM é maior. Isto mostra que as modificações do AE não são somente na superfície do material e sim afetam uma profundidade importante (Figura 4.8), onde se observa que todo o AE sofreu modificação após o tratamento por plasma. Na verdade para uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  a camada é totalmente modificada após 55 min de tratamento, já para uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  a camada é totalmente modificada após 10 min de tratamento.

Pela Figura 4.9, após 3 min de tratamento, em todas as condições utilizando uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ , as amostras apresentaram maior VM. Isto confirma que a temperatura influencia diretamente no processo de funcionalização, sendo maior para a maior temperatura inicial de tratamento. Observa-se ainda que as amostras tratadas com  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  apresentam-se mais líquidas após os tratamentos por plasma. Já as amostras tratadas com uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  apresentam uma forma mais parecida com “cera”. Através destes dados chega-se a hipótese que a temperatura inicial de tratamento modifica também os processos físico-químicos.

Para uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ , provavelmente pela formação de produtos mais resistentes ao ataque por plasma ou por uma maior funcionalização por oxigênio, o processo de decomposição é menor ao apresentado para uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ . Isto pode ser observado por um ganho de massa maior em função do tempo de tratamento para uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ . Um resultado



interessante é observado após 75 min para uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  e após 90 min para uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  (Figura 4.9).

Nestes dois casos ( $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ ), após estes tempos as amostras começaram a perder massa, o que mostra um balanço favorável ao processo de decomposição em relação ao processo de funcionalização. Isto significa que a camada modificada continua sofrendo ataque por plasma e que após um determinado tempo de tratamento, o material modificado começa a ser retirado da superfície das amostras. Um tratamento realizado por 240 min e  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  apresentou uma VM de -0,3 mg. Isso confirma que os subprodutos do AE sofrem decomposição.

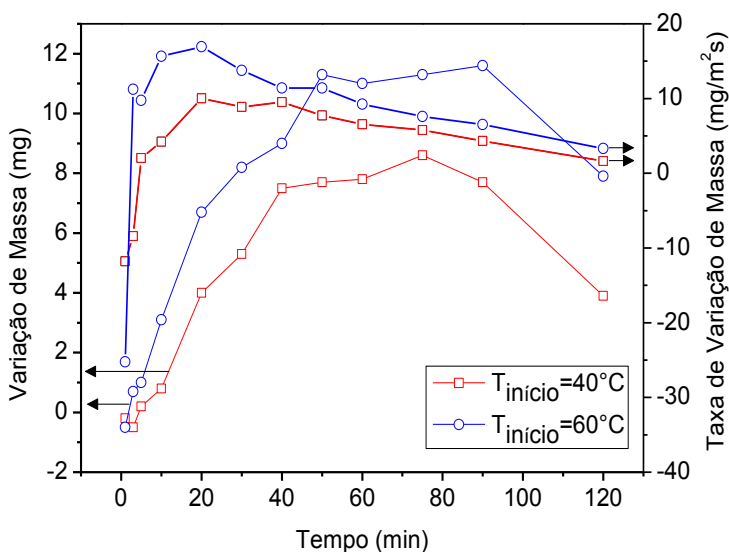


Figura 4.9 – Evolução da VM e da TVM em função da temperatura inicial (40 e  $60^{\circ}\text{C}$ ) e do tempo de tratamento (1 a 120 min) em PD de plasma de  $\text{Ar-10\%O}_2$ . Camada de AE de 0,5 mm de espessura e massa inicial de  $\sim 150$  mg.

Os resultados de TVM (Figura 4.9) mostram que para ambas as temperaturas iniciais têm-se comportamentos semelhantes. Logo no início dos tratamentos tem-se uma TVM negativa e logo após passa a

ser positiva. Isto pode ocorrer por uma maior funcionalização ou por uma menor decomposição. O mesmo ocorre de 5 a 20 min, entretanto, a inclinação da curva é diferente o que mostra uma menor cinética reacional. Após 20 min, em ambos os casos, a TVM diminui até 120 min. Isto ocorre por uma perda de massa pelas amostras e também provavelmente por uma menor cinética reacional.

Para uma camada de 0,5 mm de espessura e  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ , a temperatura de tratamento aumenta até próximo de  $62^{\circ}\text{C}$  após 50 min de tratamento e diminui em seguida até  $49^{\circ}\text{C}$  após 120 min de tratamento. Para uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ , a temperatura de tratamento aumenta para próximo de  $65^{\circ}\text{C}$  após 5 min de tratamento e, em seguida, diminui para próximo de  $55^{\circ}\text{C}$  após 10 min de tratamento e, em seguida, diminui lentamente para próximo de  $50^{\circ}\text{C}$  até 120 min de tratamento (Figura 4.10).

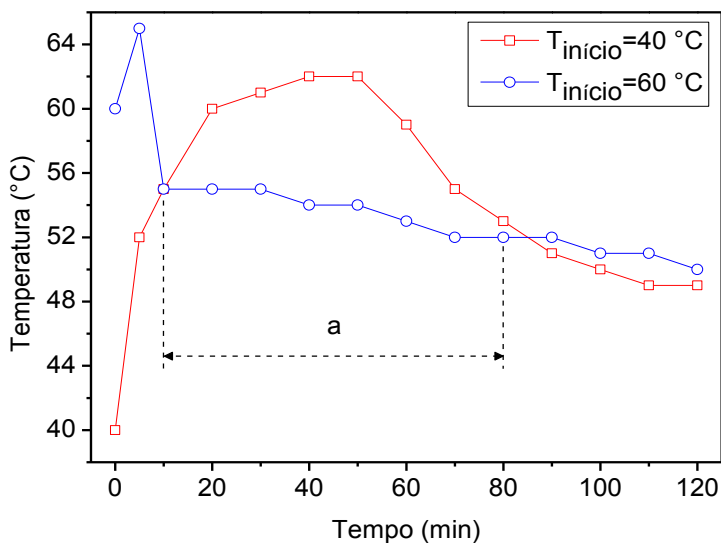


Figura 4.10 – Evolução da temperatura das amostras com espessura de camada de 0,5 mm em função do tempo e da temperatura inicial (40 ou  $60^{\circ}\text{C}$ ) de tratamento em PD de plasma de Ar-10% $\text{O}_2$ .

Comparando essas evoluções de temperatura com aquelas evoluções observadas para uma camada de 4 mm de espessura (Figura 4.3),

observa-se que a evolução relativa para uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  é praticamente inalterada, diferente daquela observada para uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ , onde se observa um comportamento diferente. Isto mostra a importância em se ter AE ainda não modificado para reagir com as espécies quimicamente ativas presentes em pós-descarga, o que sustenta a temperatura da amostra. Este resultado corrobora com o apresentado na Figura 4.7, onde a espessura da camada modificada, nos tratamentos cuja  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ , é superior.

A idéia de mobilidade de cadeia carbônica que poderia afetar volumes maiores de AE parece ser a explicação em se ter um ganho de massa linear para uma amostra de AE de 4 mm, isso para uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ . De toda forma, não se pode esquecer que a  $60^{\circ}\text{C}$  não está muito longe do ponto de fusão do AE ( $69,6^{\circ}\text{C}$ ), o que favorece a formação de fase líquida, uma vez que se pode ter tamanhos maiores de cadeia carbônica e, mesmo assim, conservar uma fase líquida. Isto está de acordo com a idéia de fragmentação diferenciada para as duas temperaturas iniciais de tratamento.

A região indicada como “a” na Figura 4.10 mostra que a temperatura das amostras cuja  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  acaba sendo superior àquela das amostras tratadas com uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ . Observa-se ainda que a temperatura máxima atingida no primeiro caso ( $62^{\circ}\text{C}$ ) é inferior à temperatura máxima ( $65^{\circ}\text{C}$ ) obtida com uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ . Isto leva a pensar novamente que tal resultado está ligado as cinéticas reacionais dos fenômenos físico-químicos na superfície da amostra. Enquanto que para uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  todo o volume de AE é rapidamente modificado, para uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  esta modificação ocorre lentamente, favorecendo assim o aumento de temperatura da amostra em função do tempo de tratamento por plasma.

#### 4.2.1.1. Análises de Composição Química

Com o objetivo de averiguar quais elementos sofrem decomposição e se o AE sofre funcionalização por oxigênio presente na pós-descarga, foram realizadas análises de composição química.

Os resultados de análise química elementar em função do tempo de tratamento, para uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ , são apresentados na Figura 4.11 (Região A1 – Figura 3.13). Estes resultados são referentes aos tratamentos realizados nas amostras com espessura de camada de 4 mm.

Não serão apresentados os resultados das regiões B1 e C1 (Figura 3.13) visto que estes apresentam o mesmo comportamento da região A1.

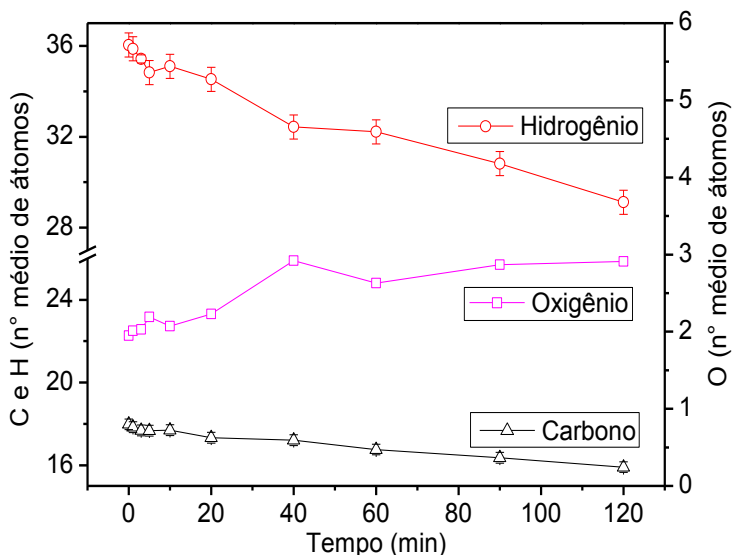


Figura 4.11 – Número médio de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio da superfície das amostras (Região A1- Figura 3.13) em função do tempo de tratamento em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Amostras de 4 mm de espessura de espessura de camada e  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ .

Observa-se globalmente que a quantidade de átomos de carbono e hidrogênio diminui durante todo o tempo de tratamento e que a quantidade de átomos de oxigênio aumenta. Observa-se ainda que a maior quantidade de átomos de oxigênio foi obtida para 40 min, justamente onde a VM das amostras foi maior. Após este tempo crítico, a quantidade de oxigênio praticamente não se altera e a quantidade de hidrogênio e de carbono diminuem.

Os resultados de análise química não estão de acordo com as variações de massa observadas, após 120 min de tratamento passa-se de C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> a C<sub>16</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>. Com estes resultados observa-se bem que a cadeia carbônica é funcionalizada pela incorporação de um átomo de oxigênio e que a mesma sofre a decomposição de 2 átomos de carbono e 7 átomos

de hidrogênio. Esse balanço conduz a uma perda de massa e não a um ganho de massa. Isto mostra que a superfície das amostras é decomposta e que o ganho de massa se produz em subcamada (em volume). Isto ocorre seja pela difusão de espécies quimicamente ativas para o interior das amostras ou pela difusão de cadeias carbônicas funcionalizadas por oxigênio para a subcamada (Schweitzer e Schmidt, 2003; Paynter e Benalia, 2004).

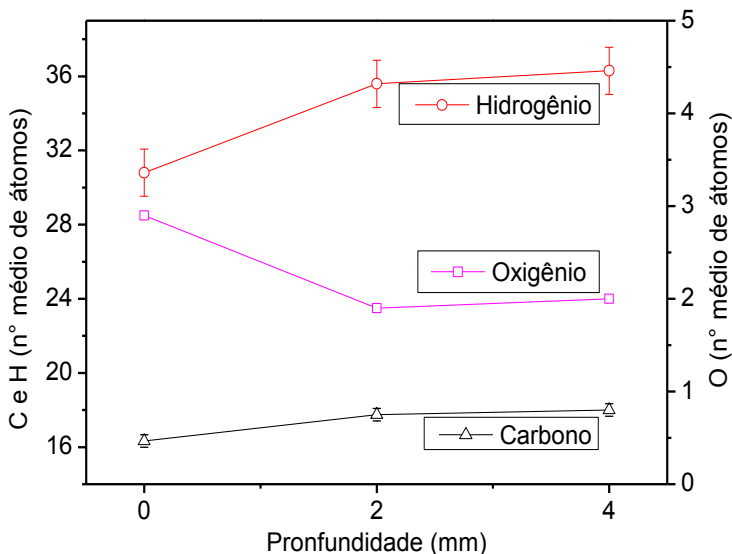


Figura 4.12 – Número médio de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio das amostras em função da profundidade (Região A1,2,3 - Figura 3.13). Tratamentos realizados em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Amostras de 4 mm de espessura de camada, tempo de tratamento de 90 min e T<sub>início</sub>=40°C.

Este resultado conduz a pensar que uma parte destes subprodutos poderia deixar as amostras antes das análises químicas. Estes subprodutos retidos durante o momento de resfriamento, por exemplo, dentro das bolhas de gás, sairiam em função do tempo à pressão atmosférica. Para analisar este comportamento, uma amostra foi colocada sob vácuo primário ( $10^{-1}$  torr) para seguir a evolução da VM

em função do tempo e, assim, medir uma possível degasagem destes subprodutos. Entretanto, nenhuma VM foi observada durante três meses. Uma análise química foi realizada em função da profundidade da amostra (Figura 4.12) para um tempo de tratamento de 90 min (região A1,2,3 – Figura 3.13). Também foram realizadas análises das regiões B1,2,3 e C1,2,3, entretanto, estes não são apresentados pois o comportamento é o mesmo da região A1,2,3.

Os resultados mostram que somente a superfície das amostras foi modificada substancialmente. Na camada mais profunda da amostra, que se manteve sólida, observa-se uma quantidade de oxigênio igual a quantidade do AE não modificado. Entretanto, a baixa resolução em profundidade de análise (2 mm) não é suficiente para estabelecer um perfil preciso da evolução das concentrações. Desta forma, não é possível observar uma zona de ganho de massa, no entanto, esta deve existir e situa-se entre a superfície e 2 mm de profundidade.

A composição química da superfície das amostras após tratamento por plasma com uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  é apresentada na Figura 4.13. Observa-se que até 60 min ocorre uma diminuição da quantidade de átomos de carbono e hidrogênio e um aumento da quantidade de átomos de oxigênio. Nesta situação passa-se de  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$  a  $\text{C}_{17,2}\text{H}_{34,5}\text{O}_{2,6}$ . Este balanço de composição química conduz a um pequeno ganho de massa. Estes resultados corroboram com os resultados apresentados anteriormente, ou seja, o oxigênio é majoritariamente concentrado em subcamada.

Com 120 min de tratamento, passa-se aproximadamente de  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$  a  $\text{C}_{17,5}\text{H}_{35,7}\text{O}_{2,5}$  (Figura 4.13). Isto mostra que as transformações ocorridas na superfície do material deixam este mais susceptível ao processo de decomposição, o que significa que o aumento da cinética deste processo conduz a deixar um material cuja composição se aproxima daquela do AE. Com isto, quando a decomposição é rápida, os produtos de transformação do AE não ficam na superfície da amostra e, sim, são eliminados pela fase gasosa.

Outra possibilidade do exposto no parágrafo anterior é a rápida difusão de oxigênio ou das cadeias carbônicas funcionalizadas, fazendo com que a superfície fique praticamente inalterada. Isto justificaria uma maior temperatura nestas condições de tratamento. Deve-se considerar ainda que o processo de funcionalização continua ocorrendo, uma vez que as amostras continuam a ganhar massa.

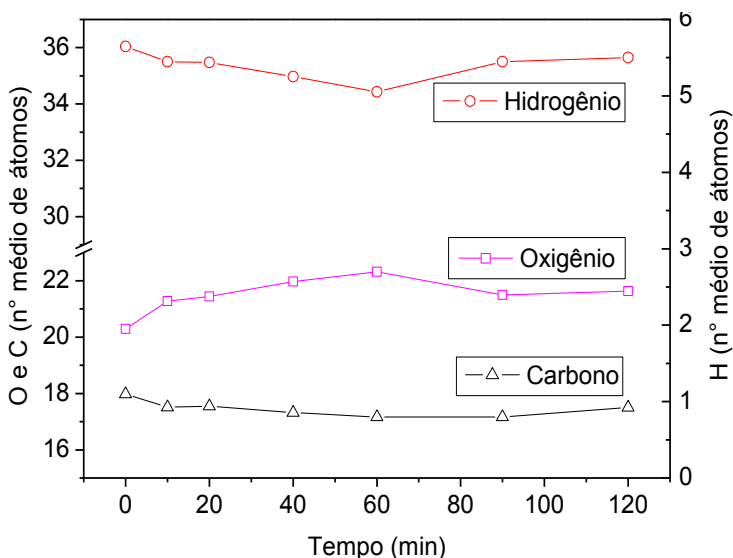


Figura 4.13 – Número médio de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio das amostras em função do tempo de tratamento em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Amostras de 4 mm de espessura de espessura de camada e  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ .

A decomposição do AE é possível graças à formação de fragmentos voláteis, suficientemente leves, que possam ser eliminados pela fase gasosa. É preciso que o processo de fragmentação seja tal que possa conduzir a criação de cadeias carbônicas curtas e que não ocorra a reação destas com cadeias adjacentes, formando assim cadeias mais longas. Comparando a composição química das amostras tratadas em uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  (Figura 4.11 e 4.13), chega-se que para uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  o processo de decomposição na superfície das amostras é mais pronunciado, conduzindo a uma maior perda de átomos de carbono e hidrogênio.

Uma vez conhecida a composição química, para melhor compreensão do que ocorre com o AE, é necessário saber se ocorre o processo de ramificação ou quebra de suas cadeias carbônicas. Para isto, a realização de análises por cromatografia por permeação em gel permite a

determinação do tamanho de cadeia carbônica formada durante os tratamentos, as quais são apresentadas na próxima seção.

#### 4.2.1.2. Análises por Cromatografia de Permeação em Gel (SEC)

Estas análises foram realizadas com o objetivo de melhor compreender as transformações nas amostras em função do tempo de tratamento para uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ . Aqui são apresentados os resultados de análise por refratometria uma vez que a detecção UV não era suficientemente sensível devido aos produtos serem pouco absorventes.

Os resultados apresentados nesta seção, devido à necessidade de uma maior quantidade de material para ser realizada a análise, incluem uma subcamada abaixo da superfície. Três jogos de colunas foram utilizados (E5, C5 e G5). As colunas são calibradas por diferentes massas: E5 massas pequenas; C5 massas intermediárias e; G5 massas grandes. O volume de exclusão (VE) fornece uma indicação do tamanho médio da cadeia carbônica.

Na Figura 4.14 são apresentados os resultados de SEC para o jogo de coluna E5. Os cromatogramas obtidos com este jogo mostram uma exclusão total da maior parte das frações para tempos de tratamento superiores a 10 min. Isto indica que a quantidade de cadeias carbônicas menores do que de AE estão em menores quantidades.

A exclusão de uma fração tendo um VE de  $13,9\text{ cm}^3$  é atribuída ao AE. Os picos referentes ao VE de  $10,3\text{ cm}^3$  e  $12,6\text{ cm}^3$  mostram que o AE sofreu ramificação, sendo que foi analisada uma porção maior do que somente a superfície das amostras, e sabendo que ocorre a formação de uma fase líquida a baixa temperatura durante os tratamentos (Figuras 4.5 e 4.6), tal resultado deve estar associado ao processo de ramificação em subcamada e/ou também ao processo de ramificação durante a etapa de resfriamento das amostras (Mafra *et al.*, 2008 a, b). A formação destes compostos está diretamente relacionada ao consumo de AE.

O pico referente ao VE de  $16,7\text{ cm}^3$  indica que houve também a fragmentação do AE. Tal resultado pode ser visualizado pela formação de uma fase líquida abaixo da temperatura de fusão do AE em função do tempo de tratamento (Figura 4.5). Entretanto, esperava-se que houvesse uma intensidade maior deste pico, visto que a fase líquida formada tinha uma espessura de 1 mm após 120 min de tratamento. Conforme discutido anteriormente, esta baixa intensidade deve estar associada ao



processo de ramificação durante a etapa de resfriamento e/ou devido ao processo de ramificação em subcamada.

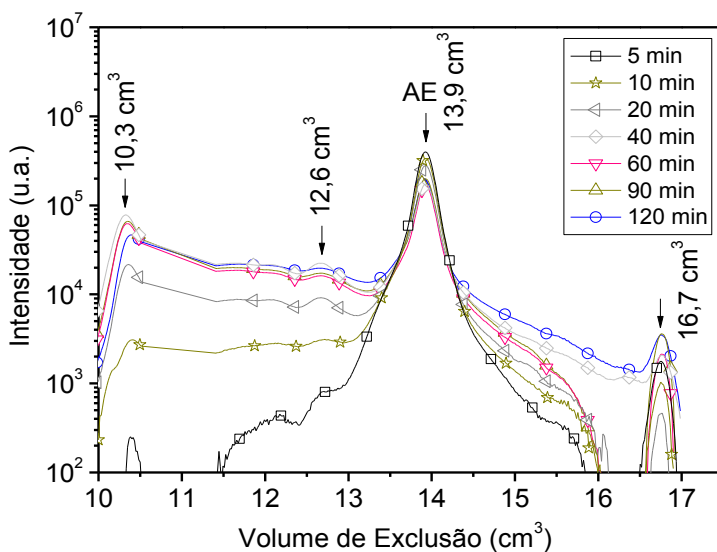


Figura 4.14 – Intensidade dos picos determinados por SEC em função do VE para o jogo de colunas E5. Tratamentos realizados em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>, amostras de 4 mm de espessura de camada e T<sub>início</sub>=40°C.

Com o objetivo de detectar melhor os compostos que se formam em função do tempo de tratamento, realizaram-se análises com um jogo de colunas para a exclusão de massas intermediárias (jogo de coluna C5). Com este jogo de colunas pode-se determinar melhor a presença de cadeias carbônicas com pesos moleculares maiores e menores do que as analisadas com o jogo de colunas E5.

Os resultados apresentados com este jogo de colunas (Figura 4.15) mostram a presença de um pico referente a um VE de 23,4 cm<sup>3</sup>, o qual é atribuído ao AE, e picos com menores VE (14,1 e 20,9 cm<sup>3</sup>) e maiores VE (26,8 cm<sup>3</sup>). Observa-se por estes resultados a formação de cadeias carbônicas maiores e menores do que do AE. Tais resultados estão de acordo com os apresentados na Figura 4.14, ou seja, novamente se têm

uma quantidade maior de cadeias carbônicas maiores do que cadeias carbônicas menores.

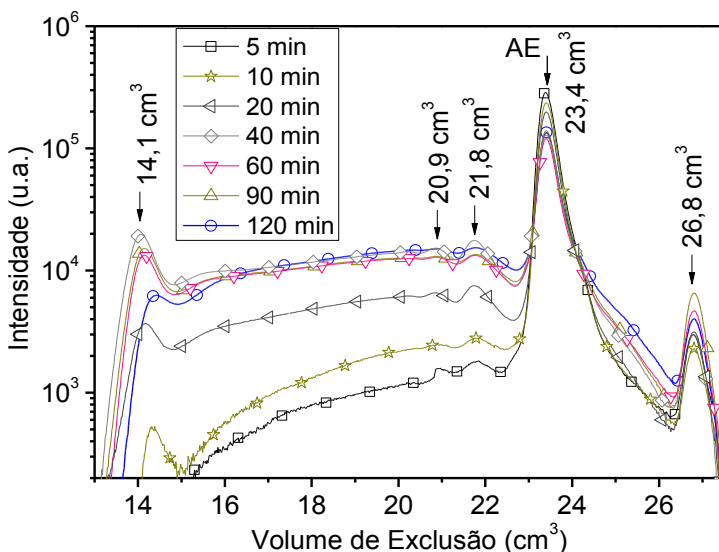


Figura 4.15 – Intensidade dos picos determinados por SEC em função do tempo de tratamento utilizando o jogo de coluna C5. Tratamentos realizados em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>, amostras de 4 mm de espessura de camada e T<sub>início</sub>=40°C.

Com tais resultados, optou-se por trabalhar com um jogo de colunas onde seria possível não obter exclusão da maior parte dos compostos que se formam em função do tempo de tratamento, possibilitando uma melhor identificação destes. Justamente com o jogo de colunas G5 foi onde se conseguiu nenhuma exclusão total. Todas as frações são, portanto, analisadas (Figura 4.16). O pico referente ao VE de 18,3 cm<sup>3</sup> é atribuído ao AE. Com este jogo de colunas observa-se uma melhor discriminação das frações menores, com a formação de picos referentes ao VE de 18,9 e 19,8 cm<sup>3</sup>.

A comparação das análises com esses três jogos de colunas indica que a detecção do AE é mais fraca com o jogo E5, os compostos com tamanho de cadeias maiores do que do AE são melhores discriminados com o

jogo C5 e, utilizando o jogo G5 é possível melhor identificar as cadeias carbônicas menores.

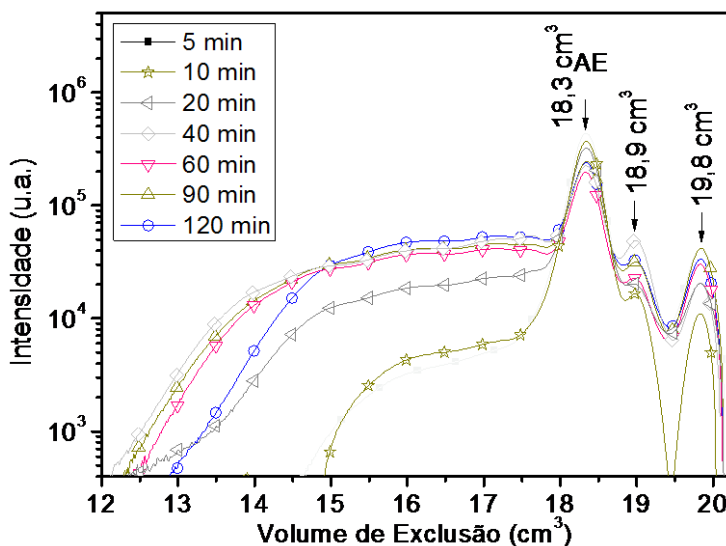


Figura 4.16 – Intensidade dos picos determinados por SEC em função do tempo de tratamento utilizando o jogo de coluna G5. Tratamentos realizados em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>, amostras de 4 mm de espessura de espessura de camada e T<sub>início</sub>=40°C.

Para melhor visualização do comportamento do AE durante os tratamentos por plasma, na Figura 4.17 têm-se um gráfico da intensidade relativa do AE e dos diferentes compostos que se formam em função do tempo de tratamento. Nesta figura somente os resultados obtidos com o jogo de coluna C5 são apresentados. Tal análise é representativa dos outros dois tipos de jogos de colunas utilizados.

Desta Figura 4.17 chega-se:

- ❖ Até 40 min existe um compromisso entre o consumo de AE e a formação de compostos com tamanho de cadeias maiores (VE=14,1; 20,9; 21,8 cm<sup>3</sup>) e menores (VE=26,8 cm<sup>3</sup>). De 40 até 120 min observa-se um estado estacionário, se existe consumo de AE, o processo de difusão é suficiente para supri-lo;

- ❖ Com 5 min tem-se uma maior formação de cadeias carbônicas curtas. De 5 até 40 min, observa-se um comportamento de diminuição e aumento do pico referente às cadeias carbônicas curtas. Neste mesmo período observa-se um aumento do pico referente às cadeias carbônicas longas.
- ❖ De 40 a 90 min observa-se uma inversão de comportamento. A intensidade dos picos referentes às cadeias carbônicas curtas aumenta e, as intensidades dos picos referentes às cadeias carbônicas longas diminuem ( $VE=21,8$  e  $14,1 \text{ cm}^3$ ) e uma se mantém praticamente constante ( $VE=20,9 \text{ cm}^3$ ).
- ❖ De 90 a 120 min, têm-se uma diminuição da intensidade do pico referente às cadeias carbônicas curtas e, também, das cadeias carbônicas maiores ( $VE=14,1 \text{ cm}^3$ ). A intensidade dos outros dois picos ( $VE=20,9$ ;  $21,8 \text{ cm}^3$ ) tem um leve aumento.

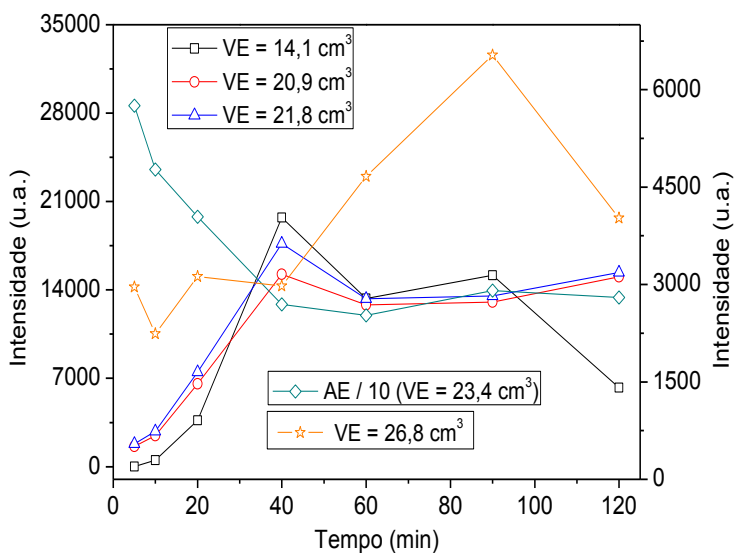


Figura 4.17 – Evolução temporal das diferentes frações de exclusão, segundo o jogo de coluna utilizado, após tratamento em PD de plasma de  $\text{Ar-10\%O}_2$ . Amostras de 4 mm de espessura de espessura de camada e  $T_{\text{início}}=40^\circ\text{C}$ . Onde VE é o volume de exclusão.

Destes resultados, uma análise global mostra que para tempos curtos de tratamento se formam cadeias carbônicas mais longas, enquanto que para longos tempos de tratamento as amostras se degradam. A formação de compostos com comprimentos maiores de cadeia (VE de  $14,1 \text{ cm}^3$ ) apresentam um aumento até 40 min de tratamento, justamente onde se tem o maior ganho de massa (Figuras 4.4 e 4.9).

Considerando que o processo de difusão de AE, após 40 min de tratamento, até a superfície é dificultado pela camada modificada, isto faz com que a fragmentação das cadeias maiores ocorra de maneira mais eficiente. Isto pode ser visualizado por uma perda de massa pelas amostras de 40 para 90 min de tratamento (Figura 4.4).

Em relação ao pico referente ao VE de  $26,8 \text{ cm}^3$ , observa-se que no início existe uma variação para menos e para mais. Entretanto, uma análise mais global mostra um aumento da intensidade do pico até 90 min e uma diminuição até 120 min. Analisando o comportamento de VM (Figura 4.4), observa-se que de 90 para 120 min ocorre uma rápida perda de massa pelas amostras. Isto indica que a baixa intensidade do pico de cadeias menores ocorre provavelmente devido à decomposição destes compostos neste tempo de tratamento para formar compostos voláteis. Já em relação à intensidade do pico de cadeias maiores (VE= $14,1 \text{ cm}^3$ ), estes são consumidos para a formação dos compostos menores (VE= $26,8 \text{ cm}^3$ ) e intermediários (VE= $20,9$  e  $21,8 \text{ cm}^3$ ).

Com base nos resultados apresentados até aqui de VM, de composição química e de tamanho de cadeia, com o objetivo de compreender melhor a influência da relação O/O<sub>2</sub> no processo de funcionalização e decomposição, optou-se por introduzir em pós-descarga um fluxo suplementar de Ar ou de O<sub>2</sub> e pulsar a fonte de micro-ondas.

#### **4.2.2. Efeito de um Fluxo Suplementar de O<sub>2</sub> ou de Ar em Pós-descarga e da Frequência da Fonte de Micro-ondas**

Nos ensaios realizados introduzindo um fluxo suplementar de Ar ou de O<sub>2</sub> em pós-descarga, foi utilizado um sistema conforme apresentado na Figura 3.2. Já nos ensaios realizados pulsando a fonte de micro-ondas utilizou-se um gerador de frequência para pulsá-la (Figura 3.2). Esta idéia vem do trabalho de Hoddy *et al.* (2006) e Mafra *et al.* (2008 a, b). Nestes dois trabalhos a relação O/(O+O<sub>2</sub>) e a temperatura foram controlados de maneira eficiente, obtendo um processo mais eficaz de

decomposição do HTC. No final dos tratamentos tinha-se uma VM negativa.

Os resultados de VM em função do fluxo suplementar de Ar ou de  $O_2$  introduzidos em pós-descarga são apresentados na Figura 4.18. Nestes ensaios utilizou-se um fluxo suplementar de 0 a 600  $cm^3/min$  de Ar ou de  $O_2$ . O tempo de ensaio foi de 60 min. Observa-se que em todas as condições estudadas obteve-se funcionalização das amostras, conduzindo a um ganho de massa. Tal processo de funcionalização aumenta, independente do tipo de gás, com o aumento do fluxo de 0 a 400  $cm^3/min$ .

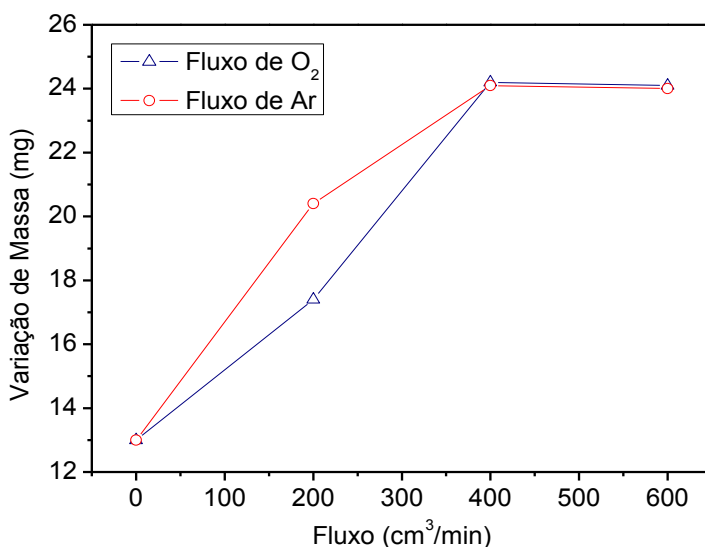


Figura 4.18 – VM em função da introdução de um fluxo suplementar de Ar ou de  $O_2$  em PD de plasma de Ar-10% $O_2$ . Amostras de 4 mm de espessura de espessura de camada, massa inicial de  $\sim 1200$  mg, tempo de tratamento de 60 min e  $T_{início}=40^{\circ}C$ .

Na Figura 4.19 são apresentados os resultados da evolução temporal da temperatura das amostras conforme o fluxo de gás utilizado. Comparando esses resultados com os resultados de temperatura das amostras tratadas sem fluxo suplementar de gás e com a fonte de micro-

ondas operando no modo contínuo, observa-se que utilizando um fluxo suplementar em pós-descarga faz com que a temperatura ultrapasse os 60°C, mantendo-se praticamente constante a 66°C. Com isto, em todos os casos teve-se um aumento da temperatura. Verifica-se ainda que a temperatura de tratamento é inferior a temperatura de fusão do AE.

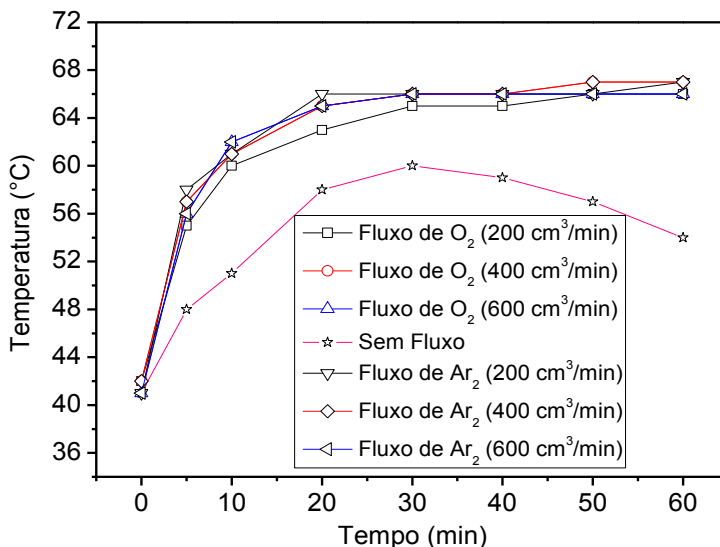


Figura 4.19 – Evolução da temperatura das amostras em função da introdução de um fluxo suplementar de O<sub>2</sub> (a) ou de Ar (b) em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Amostras de 4 mm de espessura de espessura de camada, tempo de tratamento de 60 min e T<sub>início</sub>=40°C.

Outro ponto importante é a espessura de camada modificada (Figura 4.20). Nesta figura são apresentadas somente duas condições de tratamento, visto que em todas as outras condições o resultado foi semelhante. Nestes ensaios a espessura de camada modificada foi de ~2 mm. Observa-se que a profundidade de camada modificada é superior àquela sem a introdução de fluxo suplementar de gás, o que mostra uma maior cinética reacional.

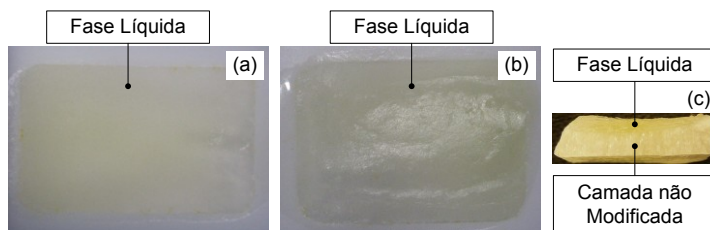


Figura 4.20 – Superfície das amostras tratadas com um fluxo suplementar de  $400 \text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{O}_2$  (a,c) ou de Ar (b) em PD de plasma de Ar-10% $\text{O}_2$ .

Amostras de 4 mm de espessura de espessura de camada, tempo de tratamento de 60 min e  $T_{\text{início}}=40^\circ\text{C}$ .

Os resultados de VM dos ensaios realizados pulsando a fonte de micro-ondas são apresentados na Figura 4.21. Na Tabela 4.1 são apresentados os parâmetros utilizados para pulsar a fonte de micro-ondas. Observa-se que nas frequências utilizadas ( $0,9 \text{ ms} < t_{\text{off}} < 9 \text{ ms}$ ) não existe relaxação térmica suficiente para aumentar consideravelmente o processo de decomposição. Em todas as condições estudadas obteve-se somente funcionalização das amostras de AE, sendo o ganho de massa, em alguns casos (100, 500 e 1000 Hz), estatisticamente o mesmo daquele obtido com fonte contínua e sem fluxo suplementar de gás.

Analisando o comportamento temporal da temperatura das amostras em função da frequência utilizada (Figura 4.22), conclui-se que pulsando a fonte de micro-ondas não se obtém temperatura baixa e constante das amostras em função do tempo de tratamento. Em alguns casos (100, 500 e 1000 Hz) observam-se ainda temperaturas maiores de tratamento se comparados aos tratamentos realizados com fonte contínua e sem a introdução de fluxo suplementar de gás em pós-descarga.

Não somente a temperatura e a VM se modificam com a alteração dos parâmetros utilizados para pulsar a fonte de micro-ondas e, sim, a aparência e a espessura de camada modificada (Figura 4.23). As amostras tratadas a 100, 500 e 1000 Hz apresentam praticamente a mesma aparência e profundidade de modificação. Já as amostras tratadas com 250 e 750 Hz são semelhantes entre si e diferentes das outras condições. Observa-se que para uma frequência de 100 Hz as amostras



têm uma coloração menos amarelada e uma profundidade de camada modificada maior do que das amostras tratadas com 250 Hz.

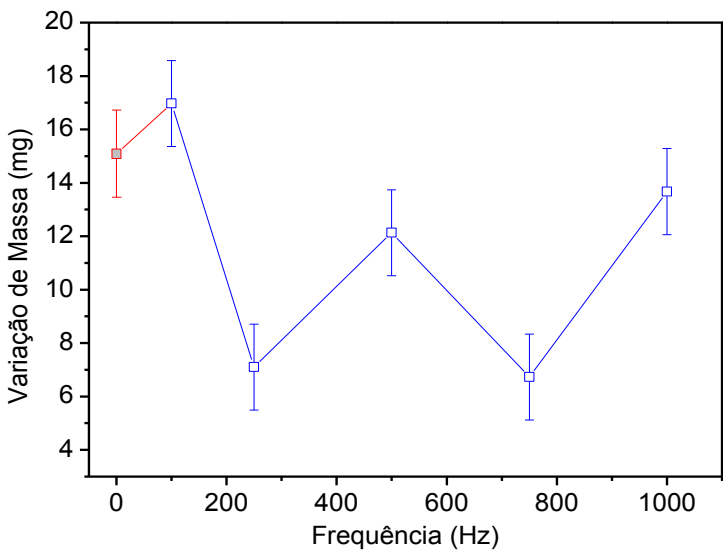


Figura 4.21 – Evolução da VM das amostras em função da frequência de pulso da fonte de alta tensão. Tratamentos realizados em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>, tempo de tratamento de 60 min, massa inicial de ~1200 mg e amostras de 4 mm de espessura de espessura de camada.

Tabela 4.1 - Parâmetros utilizados para pulsar a fonte de micro-ondas.

Frequência (Hz)	T <sub>on</sub> (%)	T <sub>on</sub> (ms)	T <sub>off</sub> (%)	T <sub>off</sub> (ms)	Potência (W)
100	30	3,00	70	7,0	290
250	15	0,60	85	3,4	180
500	10	0,20	90	1,8	160
750	10	0,13	90	1,2	160
1000	10	0,10	90	0,9	160

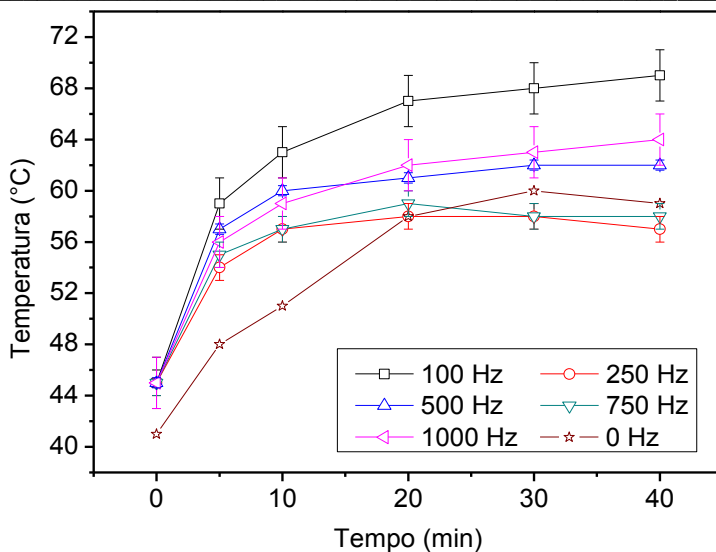


Figura 4.22 – Evolução da temperatura em função da frequência da fonte de micro-ondas. Tratamentos realizados em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>, tempo de tratamento de 60 min, massa inicial de ~1200 mg e amostras de 4 mm de espessura de camada.

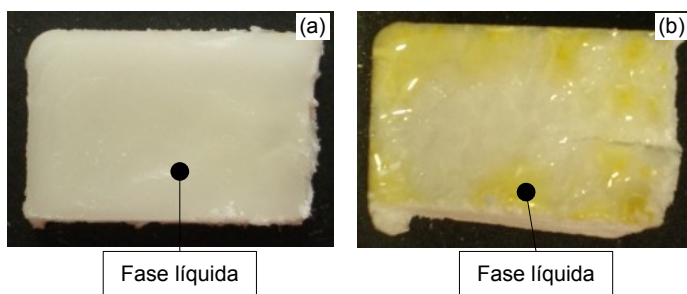


Figura 4.23 – Fotos das amostras tratadas pulsando a fonte de micro-ondas (a) 100 Hz e (b) 250 Hz. Tratamentos realizados em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>, tempo de tratamento de 60 min e amostras de 4 mm de espessura de camada.

Correlacionando os resultados de VM (Figura 4.21) com os resultados de temperatura (Figura 4.22), observa-se que o maior ganho de massa ocorreu justamente nos tratamentos onde a temperatura também foi maior. Correlacionando ainda com a aparência e espessura de camada (Figura 4.23), onde os maiores ganhos de massa ocorreram nas amostras com maior profundidade de camada modificada, conclui-se que a temperatura e o volume têm grande influência no processo de funcionalização.

Quando se realizou tratamento em função do tempo (0 a 120 min), obteve-se um ganho linear de massa em função do tempo de tratamento até 90 min (Figura 4.24). Após este tempo as amostras apresentam uma leve tendência a perder massa de 90 para 120 min. Nesta mesma figura foi plotado o gráfico de VM das amostras tratadas com fonte contínua e sem fluxo suplementar de gás. Neste tratamento a fonte de micro-ondas foi pulsada a 500 Hz e a  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ .

Comparando estes resultados com os resultados de fonte contínua e sem fluxo suplementar de gás, observa-se um ganho maior (de 50 a 120 min) de massa pelas amostras tratadas pulsando a fonte de micro-ondas. Após 90 min se tem uma camada muito modificada na superfície das amostras, como consequência esta dificulta a interação de AE ainda não modificado com as espécies presentes em pós-descarga. Isto faz com que a camada modificada comece a se degradar e, consequentemente, tem-se um período de estabilização entre decomposição e funcionalização.

Pelos resultados apresentados na Figura 4.24, observa-se que de 1 a 5 min a TVM passa de negativa para positiva, o que esta de acordo com os resultados de VM, ou seja, as amostras ganham massa com 5 min de tratamento. De 5 a 30 min observa-se uma menor cinética reacional, com isto tem-se uma menor inclinação da curva. Após este tempo observam-se comportamentos diferentes, sem pulsar a fonte de micro-ondas a TVM diminui até 120 min. Ao contrário, pulsando a fonte, observa-se uma TVM constante de 40 a 90 min. Isto mostra que a cinética reacional também foi constante. De 90 a 120 min a TVM tem uma leve queda, o que esta relacionado a perda de massa e também possivelmente por uma menor cinética reacional.

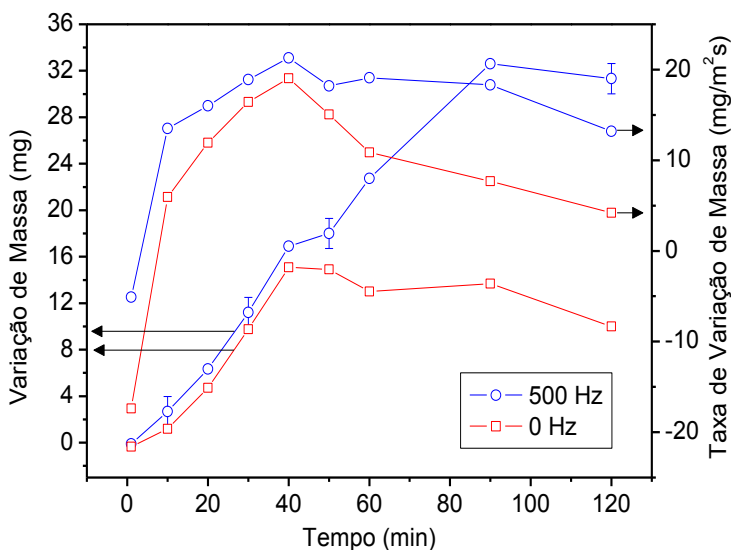


Figura 4.24 – Evolução da VM e da TVM em função do tempo de tratamento em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub> para uma frequência da fonte de micro-ondas de 500 Hz. Massa inicial de ~1200 mg e amostras de 4 mm de espessura de camada.

Na Figura 4.25 são apresentados os resultados de temperatura das amostras em função do tempo de tratamento. Por esta figura observa-se que a temperatura de tratamento foi superior àquela obtida com fonte contínua e sem fluxo suplementar de gás. Observa-se ainda que a VM está diretamente relacionada com a temperatura de tratamento, ou seja, uma maior temperatura proporciona um maior ganho de massa.

Analisando os resultados obtidos com fluxo suplementar de gás e pulsando a fonte de micro-ondas, observa-se que:

- ❖ Quando um fluxo de oxigênio ou de argônio é introduzido em pós-descarga, existe uma diluição da concentração de oxigênio atômico (caso de O<sub>2</sub>) ou de oxigênio atômico e molecular (caso de Ar) provenientes da descarga, o que deveria conduzir em uma diminuição das cinéticas reacionais. Observa-se o contrário, um aumento da VM que é independente do gás introduzido. Estes

- 
- resultados levam a hipótese que a cinética do processo de modificação do AE não é limitada pela cinética reacional e, sim, por outro fenômeno;
- ❖ O aumento da velocidade do gás provavelmente permite eliminar mais eficazmente os produtos das reações da fase gasosa. Se esta etapa é limitante, o aumento de sua cinética aumenta da mesma maneira a cinética de todas as outras etapas e notadamente das reações químicas de superfície cuja exotermicidade conduz a uma elevação da temperatura;
  - ❖ Dos resultados obtidos pulsando a fonte de micro-ondas observa-se que existe uma diluição da quantidade de espécies ativas e, conseqüentemente, diminuição da interação com o AE. Como esta etapa não é limitante, pode-se pensar que a fase de tempo  $t_{\text{off}}$  permite uma melhor eliminação dos produtos de reações, aumentando, assim, a VM e a TVM. Evidentemente, como a natureza dos produtos das reações depende da temperatura, é possível reduzir a VM modificando as condições de plasma contínuo, uma vez que a VM é dependente da temperatura de tratamento;
  - ❖ As transformações do material são controladas pelos processos cinéticos. Evidentemente os tempos de contato com as espécies ativas da pós-descarga, as quais provavelmente não são o processo limitante, mas certamente os tempos  $t_{\text{off}}$ , onde não se produzem mais as reações entre os radicais dentro do material, se tornam os parâmetros chaves do processo. É possível selecionar segundo a frequência as reações radicalares colocando em jogo os radicais mais ou menos móveis. Para tempos curtos de  $t_{\text{off}}$ , os radicais menores participam das reações de ramificação. Para tempos longos de  $t_{\text{off}}$ , os radicais maiores podem participar.

Dos resultados obtidos pulsando a fonte de micro-ondas observa-se que em alguns casos a temperatura de tratamento (Figura 4.22) foi muito próxima ou até mesmo um pouco abaixo da temperatura utilizando fonte contínua e sem fluxo suplementar de gás. Isto leva a pensar que frequências mais baixas, as quais não são possíveis de serem obtidas pulsando a fonte de micro-ondas, permite controlar a temperatura das amostras e, assim, obter um processo de decomposição mais eficiente do que um processo de funcionalização.

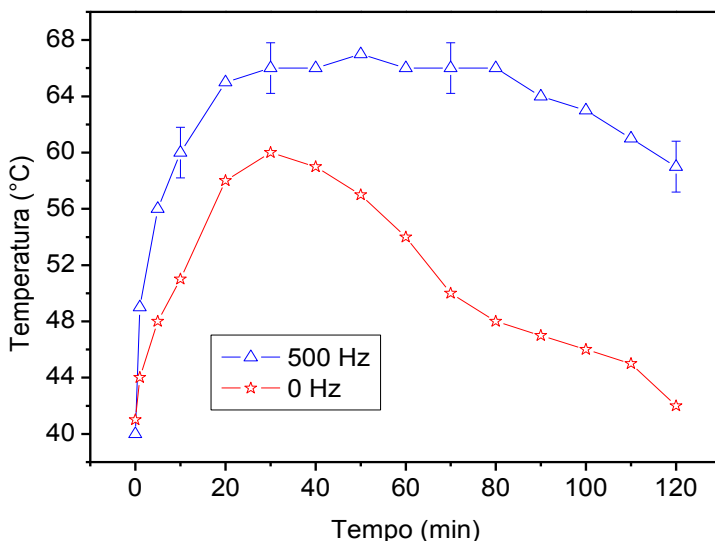


Figura 4.25 – Evolução temporal da temperatura para uma frequência de 500 Hz e  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ . Tratamentos realizados em PD de plasma de Ar- $\text{O}_2$ , massa inicial de  $\sim 1200$  mg e amostras de 4 mm de espessura de camada.

Com os resultados apresentados nesta seção, optou-se por pulsar o fluxo de oxigênio, o que permite controlar o tempo de reação das espécies ativas (com fluxo de oxigênio) e o tempo de relaxação da energia térmica depositada na superfície das amostras (sem fluxo de oxigênio). Os resultados e as discussões destes ensaios são apresentados na próxima seção.

#### 4.2.3. Efeito da Frequência de Pulso do Fluxo de $\text{O}_2$

Nestas experiências o fluxo de  $\text{O}_2$  foi pulsado utilizando-se um gerador de frequência ligado ao fluxímetro. Com isto, obteve-se em um momento um plasma de Ar e em outro momento um plasma de Ar- $\text{O}_2$ . Todas as condições utilizadas nesta série de tratamentos correspondem à frequências muito mais baixas do que aquelas utilizadas para pulsar a fonte de micro-ondas. Desta forma, os tempos de relaxação das reações

são mais longos e compatíveis com os tempos necessários para relaxação térmica.

Na Figura 4.26 é apresentada a evolução da VM em função da frequência de pulso do fluxo de  $O_2$ . Para as condições estudadas, as frequências de 0,006 e 0,008 Hz conduzem às variações de massa mais negativas do que aquelas frequências acima (0,017 e 0,05 Hz) ou abaixo (0,003 e 0,004 Hz) destas, onde a VM tende a ser mais positiva. Em detalhe tem-se os respectivos tempos de fluxo de gás ( $t_{on}$ ) e os tempos sem fluxo de gás ( $t_{off}$ ).

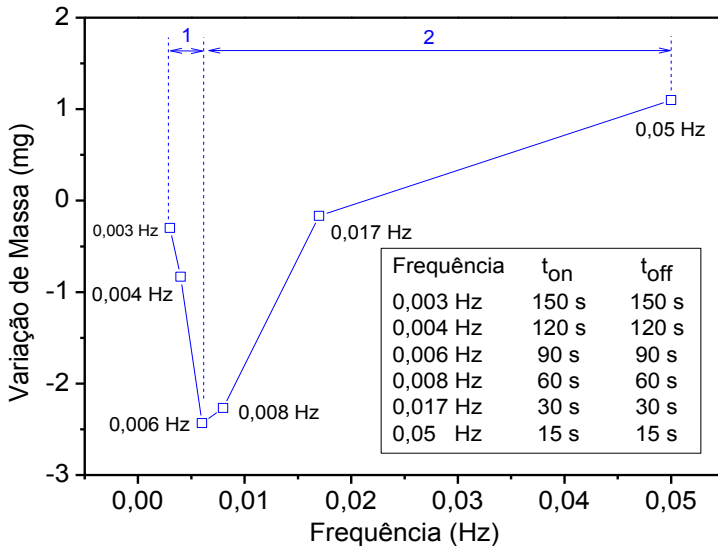


Figura 4.26 – Evolução da VM em função da frequência de pulso do fluxo de  $O_2$ , dos tratamentos realizados em PD. Tempo de tratamento de 60 min,  $T_{início}=40^{\circ}C$ , amostras de 4 mm de espessura de camada e massa inicial de  $\sim 1200$  mg.

Comparando as temperaturas das diferentes frequências utilizadas (Figura 4.27), observa-se que a evolução da temperatura não segue aquela da VM. A temperatura de tratamento não pode, portanto, explicar sozinha a diferença de VM obtida nestas condições. Para melhor compreender o efeito de pulsar o fluxo de oxigênio no processo de

decomposição e funcionalização deve-se levar em consideração o tempo de permanência das amostras a uma temperatura mais alta e o tempo necessário para relaxação da energia térmica.

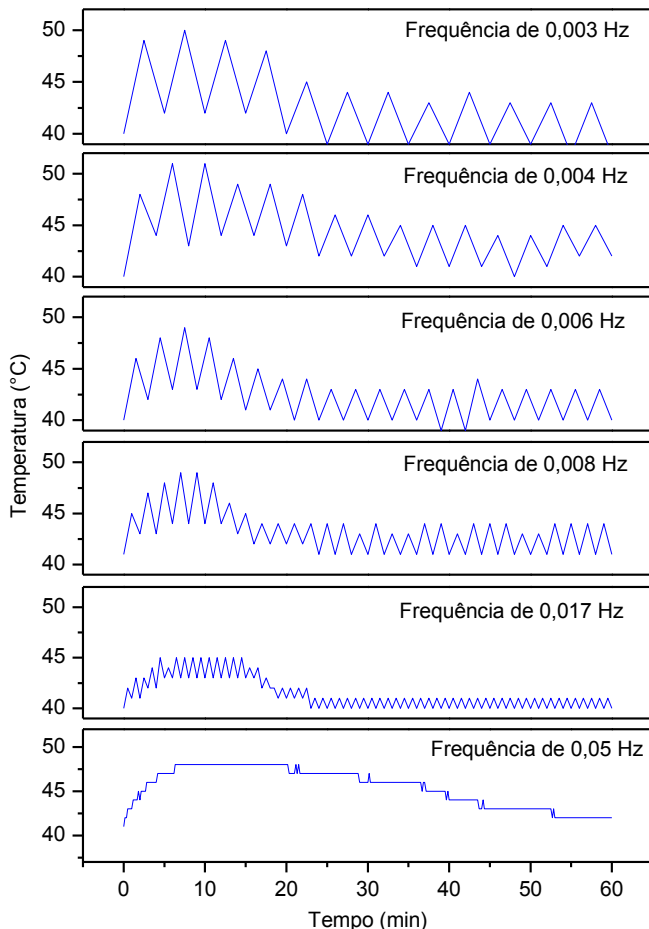


Figura 4.27 – Evolução temporal da temperatura das amostras em função da frequência de pulso do fluxo de oxigênio dos tratamentos realizados em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Tempo de tratamento de 60 min, amostras de 4 mm de espessura de camada e  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ .



Para melhor compreender o que ocorre alterando a frequência de pulso do fluxo de oxigênio, a Figura 4.26 foi dividida em duas regiões. Na primeira região, observa-se uma VM mais negativa aumentando a frequência de 0,003 para 0,006 Hz. Nesta região, aumentando a frequência, diminui o  $t_{on}$  e o  $t_{off}$ . A diminuição do  $t_{on}$  faz com que a formação de uma fase líquida na superfície das amostras seja difícil de ocorrer. Pode-se pensar que a diminuição do  $t_{off}$  proporcionaria um aumento de fase líquida. Entretanto, o que ocorre é que o  $t_{off}$  utilizado nesta faixa de frequência é ainda suficiente para que ocorra a relaxação da energia térmica depositada durante o  $t_{on}$ .

Na região 2 (Figura 4.26), onde se tem um aumento da frequência de pulso do fluxo de oxigênio, observa-se uma VM negativa (frequência de 0,006 Hz -  $\sim -2,5$  mg) para positiva (frequência de 0,05 Hz -  $\sim +1,1$  mg). Quando o  $t_{on}$  diminui, o que deveria ocasionar em maior decomposição, pois as reações exotérmicas também diminuem, ocorre uma VM no sentido de funcionalizar mais do que decompor. Isto ocorre porque o  $t_{off}$  também diminui, o que não garante o tempo necessário para relaxação da energia térmica depositada na superfície das amostras pelas reações exotérmicas e endotérmicas.

O fato de a temperatura variar pouco tendo baixo  $t_{on}$  mostra a influência do  $t_{off}$  no processo de funcionalização e decomposição do AE. Isso mostra que os fenômenos de relaxação térmica precisam de longos tempos para ocorrer. Inversamente, quando se inicia com  $t_{on}$  curto, são necessários longos tempos para se chegar à máxima temperatura, isso conduz a gradientes de temperatura sucessivos.

Destes dois últimos parágrafos conclui-se que existe um compromisso entre se ter um  $t_{on}$  curto a alta temperatura, o que ajuda na fragmentação do AE e um  $t_{off}$  suficiente para relaxação da energia térmica e das reações químicas, evitando assim a formação de uma fase líquida. Tal fase líquida, conforme visto na seção 4.2.1, é a responsável por facilitar a difusão de cadeias carbônicas funcionalizadas e oxigênio para uma subcamada e difusão de AE ainda não modificado para a superfície.

Quando se tem um  $t_{on}$  maior, as reações não são aliviadas e ocorre a quebra mais eficiente do AE em certas regiões na superfície das amostras. Analisando a Figura 4.28, observa-se que as amostras tratadas utilizando uma frequência de 0,003, 0,008, e 0,05 Hz apresentam gotas líquidas em sua superfície e, que a quantidade destas gotas é maior para as frequências de 0,003 e 0,05. Tal resultado corrobora com os dados

apresentados na Figura 4.26, onde se observar uma VM mais positiva nestas frequências.

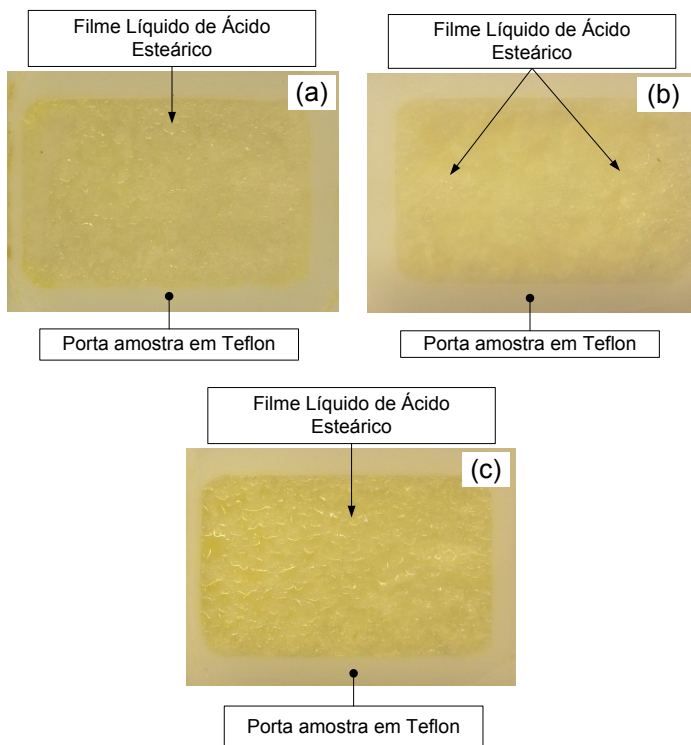


Figura 4.28 – Evolução da superfície das amostras em função da frequência de pulso do fluxo de oxigênio dos tratamentos realizados em PD. (a) 0,003 Hz, (b) 0,008 Hz e (c) 0,05 Hz. Tempo de tratamento de 60 min, amostras de 4 mm de espessura de camada e  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ .

Para melhor visualizar o efeito da frequência (0,004 e 0,008 Hz) de pulso do fluxo de  $\text{O}_2$ , foram realizados ensaios em função do tempo de tratamento (Figura 4.29). Observa-se que a utilização de uma ou outra frequência influencia no processo de decomposição e funcionalização durante todo o tempo de tratamento, sendo mais pronunciado ao final.

Aparece de maneira evidente (Figura 4.29) que a evolução da VM não é muito diferente para cada situação, mas sua evolução depende dos primeiros minutos de tratamento. Para 0,004 Hz, nos primeiros 8 min ocorre um ganho de massa de 0,3 mg, já para a frequência de 0,008 Hz, ocorre uma perda de massa de -0,3 mg. A influência dos primeiros instantes será, portanto, determinante.

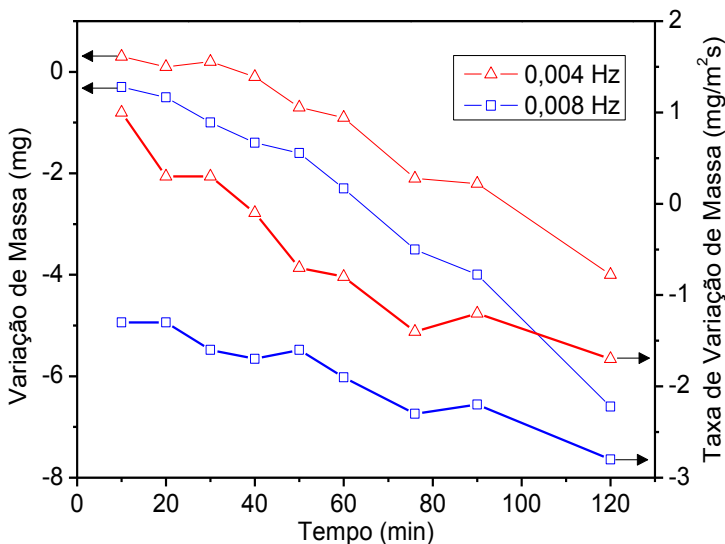


Figura 4.29 – Evolução da VM e da TVM em função do tempo de tratamento para duas frequências de pulso do fluxo de oxigênio, 0,004 e 0,008 Hz.  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ . Tratamentos realizados em PD, amostras de 4 mm de espessura de camada,  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  e massa inicial de  $\sim 1200$  mg.

Pelos resultados apresentados na Figura 4.29 observar-se que a TVM para uma frequência de 0,004 Hz é positiva no início dos tratamentos, enquanto que para 0,008 Hz a TVM é negativa. Para 0,004 Hz a TVM diminui linearmente em função do tempo até 75 min. Esta diminuição está associada a perda de massa e, menos provavelmente, por uma menor cinética reacional. De 75 a 120 min observa-se uma tendência a estabilização da TVM (caso de 0,004 Hz), o que deve estar associada a formação de compostos mais resistentes ao ataque por plasma. Para

0,008 Hz tem-se uma TVM constante durante todo o tempo, o que mostra uma cinética reacional constante.

Pelos resultados de temperatura (Figura 4.30) observa-se que o maior ganho de massa (Figura 4.29) ocorre justamente para a maior temperatura de tratamento (Frequência de 0,004 Hz). Entretanto, se estes resultados forem comparados aos resultados de temperatura apresentados na Figura 4.27, conclui-se novamente que somente pelos resultados de temperatura não se consegue explicar as variações de massa.

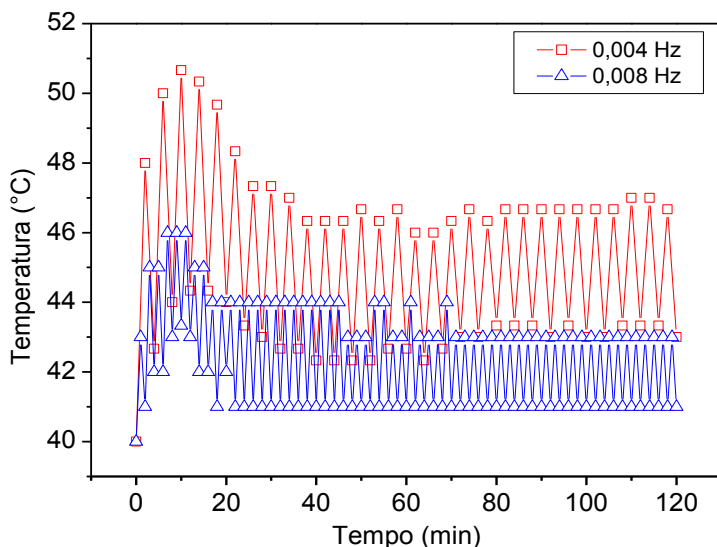


Figura 4.30 – Evolução da temperatura em função do tempo de tratamento para duas frequências de pulso do fluxo de oxigênio, 0,004 e 0,008 Hz.

Tratamentos realizados em PD, amostras de 4 mm de espessura de camada e  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$ .

Nos resultados apresentados até agora foi discutido o efeito da temperatura, entretanto, para se conseguir verificar o efeito deste parâmetro no processo de decomposição e funcionalização do AE, é preciso fixar a temperatura em função do tempo de tratamento. Com isto, utilizando um sistema de aquecimento e de resfriamento posicionado em volta do tubo em pós-descarga do reator de plasma, foi

possível controlar a temperatura de tratamento. No entanto, isto só foi possível pulsando o fluxo de oxigênio. Nestes ensaios, em todas as condições obteve-se uma variação de temperatura de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

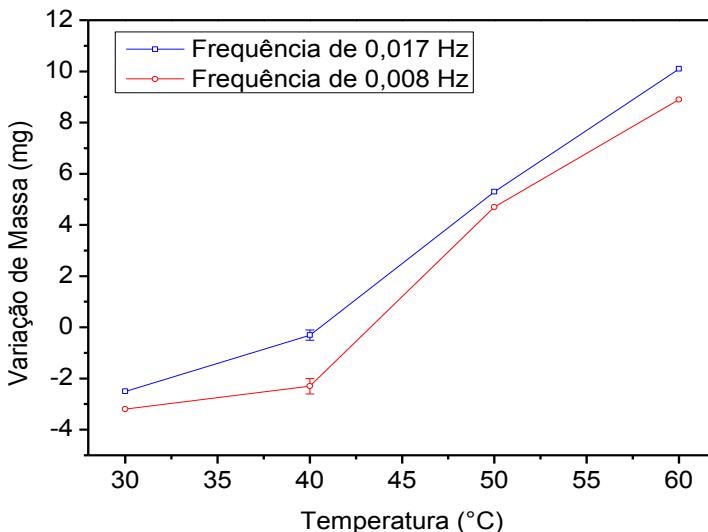


Figura 4.31 – Evolução da VM em função da temperatura de tratamento para duas frequências de pulso do fluxo de oxigênio, 0,008 e 0,0017 Hz.

Tratamentos realizados em PD, amostras de 4 mm de espessura de camada, massa inicial de  $\sim 1200$  mg, tempo de tratamento de 60 min.

Para a realização destes ensaios escolheu-se duas frequências, 0,017 e 0,008 Hz, e temperaturas de tratamento de 30 a  $60^{\circ}\text{C}$ , sendo os resultados de VM apresentados na Figura 4.31. Nas duas condições estudadas um aumento da temperatura ocasiona em um ganho de massa. Assim, um aumento da temperatura de tratamento de 30 e  $60^{\circ}\text{C}$ , para uma frequência de 0,008 Hz, faz passar de -3,2 para 8,9 mg de VM. O mesmo comportamento é observado para uma frequência de 0,0017 Hz. O efeito do aumento da temperatura é provavelmente o aumento do processo de funcionalização do material.

Novamente analisando a superfície das amostras (Figura 4.32), observa-se que em função do aumento da temperatura ocorre a formação de uma

maior quantidade de fase líquida na superfície das amostras. Para uma temperatura de 60°C, toda a superfície se tornou líquida. Esses resultados confirmam que a formação de uma fase líquida está diretamente relacionada com um ganho de massa pelas amostras.

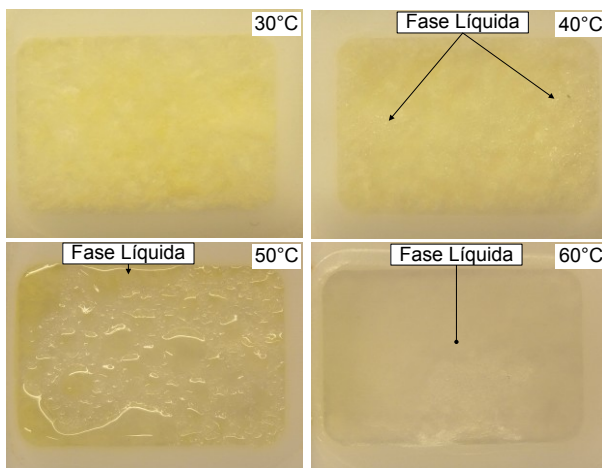


Figura 4.32 – Evolução da superfície das amostras em função da temperatura de tratamento, utilizando uma frequência de pulso do fluxo de  $O_2$  de 0,008 Hz. Tratamentos realizados em PD, amostras de 4 mm espessura de camada e tempo de tratamento de 60 min.

Como consequência, os pulsos de gás permitem uma relaxação da temperatura e diminuição da mobilidade das cadeias carbônicas longas e curtas, mantendo uma reatividade elevada na superfície, necessária para a formação de pequenos fragmentos.

Conforme visto, devido à formação de uma fase líquida, o volume das amostras tem influência direta no processo de funcionalização do AE. Isto pode ocorrer pela difusão de oxigênio e/ou de compostos oxidados para uma subcamada. Justamente para minimizar o efeito deste parâmetro, optou-se por trabalhar com camadas finas de AE. Desta forma, mesmo com a formação de uma fase líquida, devido à pequena espessura do filme de AE, tem-se uma menor funcionalização e ramificação.

---

#### 4.2.4. Ácido Estearico Depositado Sobre Silício

Nos estudos apresentados acima, trabalhou-se com camadas espessas de AE. Observou-se que os processos em volume têm uma função importante na modificação do AE. Com isto, nesta seção são apresentados os resultados dos estudos em camadas finas de AE depositados sobre um substrato de silício (Si/SiO<sub>2</sub>). Através destes resultados é possível compreender melhor o que ocorre com os processos físico-químicos na superfície.

Na Figura 4.32 é apresentada uma fotomicrografia da camada de AE depositada na superfície do substrato de silício. Observa-se que a camada de AE se forma em gotas. Foram feitas várias tentativas de melhorar a molhabilidade e, conseqüentemente, obter uma camada de AE mais homogênea. Para isto foram utilizados diferentes substratos (alumínio, cobre, níquel e ouro), entretanto, os resultados foram praticamente os mesmos.

Utilizando uma balança analítica com precisão de 0,01 mg, pode-se chegar a espessura média de camada de AE, a qual é de ~0,30 µm. Análises pelo programa Image Pro-Plus mostram que o diâmetro médio das gotas de AE é de 17,8±2,5 µm.

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos estudando camadas finas com os resultados obtidos com camadas espessas de AE, foram realizados tratamentos com as mesmas configurações dos parâmetros utilizados para a realização dos tratamentos apresentados na Figura 4.4 (5ª série de experimentos da Figura 3.5). Observa-se pela Figura 4.33 que após 0,5 min ocorre a formação de uma fase líquida que praticamente cobre toda a superfície do substrato de silício. Tal fase líquida foi também observada para filmes espessos de AE. Após este tempo ocorre a remoção de AE e se tem novamente a formação de regiões com AE/subprodutos do AE. A amostra tratada por 90 min apresentou somente poucas regiões com AE/subprodutos do AE.

Na Figura 4.34 é apresentada uma representação esquemática da maneira como ocorre o recobrimento da superfície em função do tempo de tratamento. No início do tratamento têm-se somente gotas de AE, com a evolução do tempo o AE é quebrado em frações menores, formando uma fase líquida que cobre praticamente toda a superfície. Entretanto, não se sabe se esta fase líquida se concentra na superfície ou se toda a gota fica líquida.

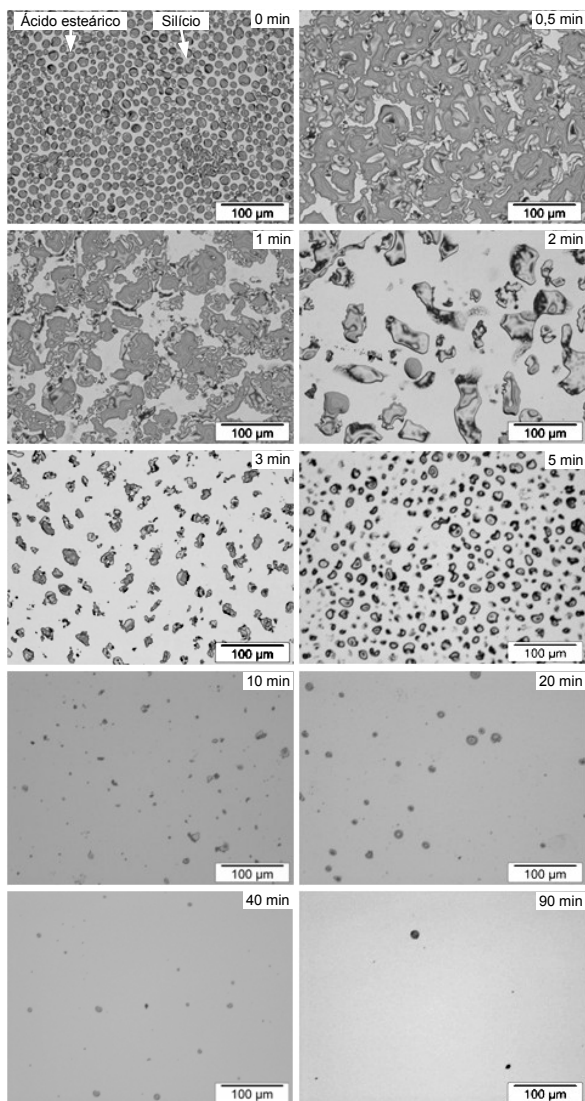


Figura 4.33 – Micrografia da superfície das amostras antes e após os tratamentos em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Amostras de ~0,3 µm de espessura de camada e T<sub>início</sub>=40°C.



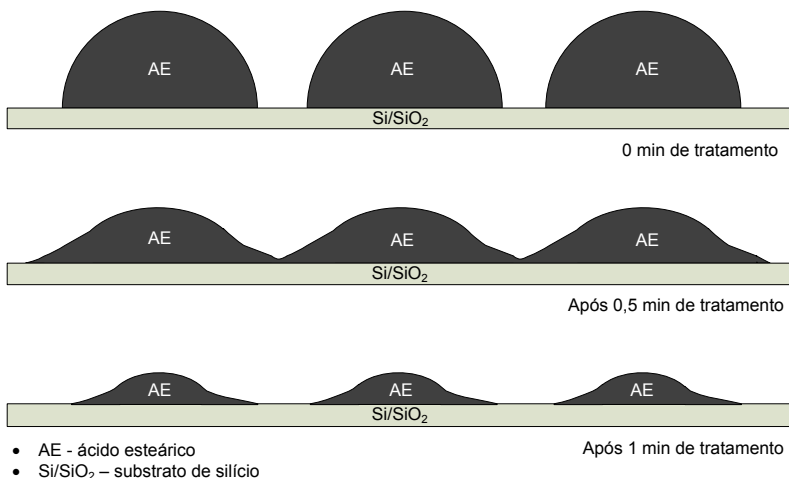


Figura 4.34 – Diagrama esquemático da evolução da área específica de AE em função do tempo de tratamento em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>.

Uma das formas de saber a origem desta fase líquida é pela temperatura de tratamento. Nestes ensaios, utilizou-se um sistema de aquecimento e uma vez que a temperatura das amostras era de 40°C, o sistema era desligado e a temperatura era controlada pelas reações exotérmicas e endotérmicas na superfície das amostras.

Os resultados de temperatura, conforme apresentado na Figura 4.35, mostram que a temperatura das amostras aumenta rapidamente no início dos tratamentos até ~51°C e permanece neste valor até 90 min. Tal temperatura pode ser ainda mais baixa, uma vez que o termopar utilizado nos tratamentos ficava em contato direto com as amostras, entretanto, uma parte do termopar ficava descoberta, onde provavelmente ocorria o processo de recombinação do oxigênio.

Se a temperatura fosse controlada somente pelas reações exotérmicas, esta diminuiria a partir de um determinado tempo da mesma forma como ocorrido para camadas espessas (Figura 4.10). Isto leva a acreditar que esta temperatura constante está associada ao processo de recombinação. Com isto, observa-se que a fase líquida que se forma não

é decorrente da alta temperatura, uma vez que a temperatura de fusão do AE é de 69,6°C.

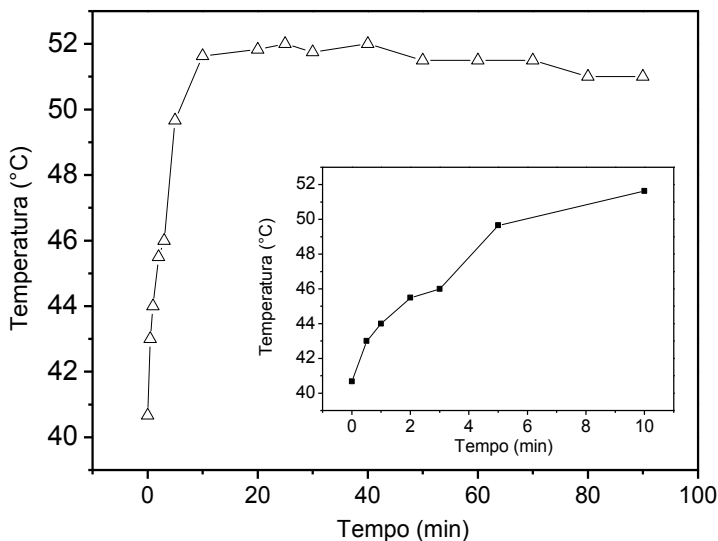


Figura 4.35 – Evolução da temperatura das amostras em função do tempo de tratamento em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Amostras de ~0,3 µm de espessura de camada e T<sub>início</sub>=40°C.

Na Figura 4.36 são apresentados os resultados de VM e de TVM dos tratamentos realizados com camadas finas de AE depositado sobre silício. Observa-se que até 10 segundos (região 1) ocorre perda de massa, após este tempo observa-se que as amostras tem uma VM positiva em relação as amostras de 10 segundos (região 2). Novamente após 20 segundos as amostras voltam a perder massa até 30 segundos (região 3). Após 30 segundos não foi possível continuar medindo a VM, uma vez que a VM estava fora da precisão da balança.

Comparando os resultados apresentados na Figura 4.4 de VM de camadas de AE de 4 mm de espessura com os resultados apresentados na Figura 4.36, até 10 segundos provavelmente o volume não teve influência. Neste caso o processo de difusão de oxigênio e/ou dos subprodutos funcionalizados para uma subcamada não foi muito

pronunciado, provavelmente pela pequena quantidade de fase líquida formada.

Com 20 s, devido à formação de uma maior quantidade de fase líquida, tem-se o processo de difusão e, desta forma, o volume começa a ser funcionalizado, fazendo com que se tenha uma VM positiva em relação às amostras tratadas durante 10 s. Já com uma modificação maior da camada de AE e, também, devido a um espalhamento deste sobre a superfície do substrato de silício (o que dá uma maior superfície e um menor volume (Figura 4.33)) tem-se perda de massa de 20 s até 30 s.

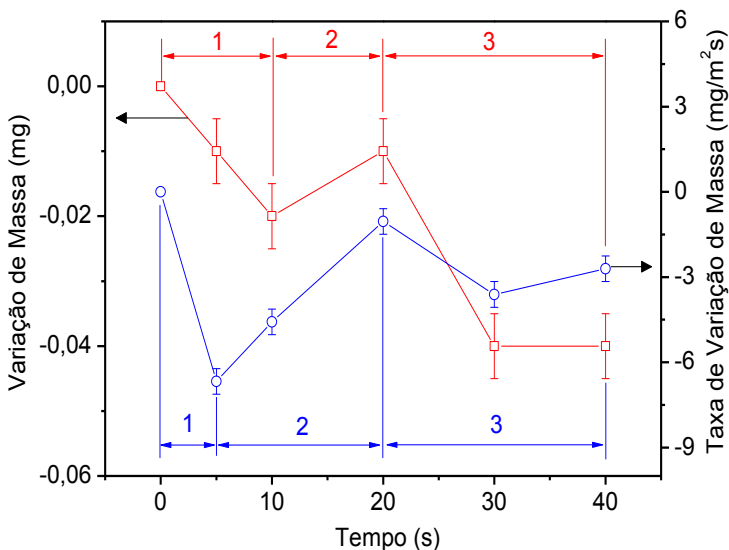


Figura 4.36 – Evolução temporal da VM e de TVM das amostras com espessura de camada de 0,3  $\mu\text{m}$ . Massa inicial de  $\sim 0,05$  mg e  $T_{\text{início}} = 40^\circ\text{C}$ .

Uma vez que o núcleo deixa de ser importante, sendo que a camada modificada continua sofrendo ataque pelas espécies quimicamente ativas, após o tempo de 20 s de tratamento, a camada de AE modificada começa a ser retirada da superfície das amostras.

Já pelos resultados de TVM apresentados na Figura 4.36, observa-se que até 5 s tem-se uma TVM negativa. De 5 a 10 s observa-se que a TVM diminui, o que deve ocorrer por uma maior funcionalização. Após 20 s

tem-se novamente um aumento da TVM, o que deve ocorrer por uma perda de massa ou, menos provavelmente, por uma menor cinética reacional.

Uma vez conhecido o comportamento das amostras de camadas finas de AE em relação à VM e à TVM, com o objetivo de identificar a composição química das amostras e quais compostos se formam, foram escolhidas algumas amostras para serem analisadas por LDI-ToF-MS e por XPS. Tais resultados são apresentados e discutidos na próxima seção.

#### 4.2.4.1. Análises por LDI-ToF-MS e XPS

Análises por Desorção/Ionização por Laser foram realizadas utilizando um Espectrômetro de Massa por tempo de voo (LDI-ToF-MS). Após a preparação do substrato de silício (Si/SiO<sub>2</sub>), a qual compreendeu limpeza por ultrassom em banho de acetona, seguido de banho em etanol e secagem por sopro de ar quente, foi realizada uma análise por LDI-ToF-MS. Após esta etapa observa-se a presença de fluorina (F<sub>2</sub>), fosfato (PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) ou sulfato (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) e carbono (C). A camada de carbono provavelmente é proveniente do processo de limpeza da superfície, sendo o carbono proveniente do filamento quente do sistema de secagem e/ou de resíduos da evaporação da acetona e/ou do etanol (Lefèvre *et al.*, 2000). Tal carbono também pode ser do ar atmosférico (Li *et al.*, 1997; Hauert *et al.*, 1995).

Uma análise por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) da superfície das amostras sem o depósito de AE é apresentada na Tabela 4.2. Observa-se por XPS que a além dos elementos apresentados anteriormente, a superfície é composta por O, Si, F e N. O oxigênio é proveniente da camada de óxido de silício (Hozumi *et al.*, 2008), o fluor e o nitrogênio são provenientes do ar atmosférico (Li *et al.*, 1997) e, o silício é do próprio substrato.

Nas Figuras 4.37 a 4.40 são apresentados os resultados de LDI-ToF-MS. Os espectros apresentados neste trabalho correspondem a um grupo de 300 disparos de laser ou a acumulação de 5 séries de 30 disparos de laser. As 5 séries de disparos correspondem a 5 regiões da amostra. Isto dá uma indicação da evolução da concentração dos subprodutos do AE em função da profundidade. A interpretação dos espectros é baseada em duas hipóteses:

- ❖ A função ácida não é modificada em função do tempo de tratamento;
- ❖ Os subprodutos não formam estruturas aromáticas e formam somente cadeias lineares insaturadas, ramificadas ou não.

Tabela 4.2 - Composição química da superfície do substrato de silício obtida por XPS antes do depósito de AE.

	Elementos químicos				
	C	O	Si	N	F
% atômico	13,4	38,2	47,7	0,4	0,2

A primeira hipótese se baseia no fato que para um átomo de oxigênio ou um radical atingir preferencialmente uma função ácida do que um grupo alquila é de 1/18. Enquanto a fragmentação dos monômeros é limitada para curtos tempos de tratamento, esta probabilidade permanece baixa. Entretanto, o que será visto mais adiante é que a função ácida não é atacada mesmo para longos tempos de tratamento. O que se observa é que as ligações carbono-oxigênio no grupo carboxílico parecem ser mais resistentes do que as ligações carbono-carbono nas condições estudadas neste trabalho. Considerando a energia de ligação de um átomo de carbono ligado a outro átomo de carbono, este teria uma energia de ligação de 4,5 eV menor do que se um átomo de carbono estivesse ligado a um grupo carboxílico (COOH) (Brigs, 1994).

Assumindo que os processos de fragmentação desenvolvem somente estruturas lineares a partir do AE, a parte composta pelos elementos carbono e hidrogênio do AE ( $C_{17}H_{35}^+$ ) é suposta a obedecer aos mesmos mecanismos reacionais daqueles sofridos por alcanos com radicais livres. De acordo com alguns autores (Biet *et al.*, 2008; Bracco *et al.*, 2006; Costa *et al.*, 1998; Hozumi *et al.*, 2008; Mafra *et al.*, 2008 a, b; Premnath *et al.*, 1996) não ocorre a formação de compostos aromáticos. Quando o AE é depositado sobre o substrato de silício (Figura 4.37), um pico intenso aparece a 283,26 u.m.a., o qual corresponde ao anion  $C_{18}H_{35}O_2^-$  referente ao AE. Picos a 46, 62, 97, 145, 173 e 255,2 u.m.a. de impurezas não identificadas também foram observados. O pico a 97 u.m.a. pode ser atribuído a um contaminante orgânico (fosfato ou sulfato) presente antes do depósito de AE.

Compostos com massas maiores do que do AE praticamente não foram detectados e, desta forma, não foram considerados neste trabalho. Com isto, durante a etapa de depósito do AE não se teve degradação do mesmo e, consequentemente, não se teve também ramificação das cadeias de AE.

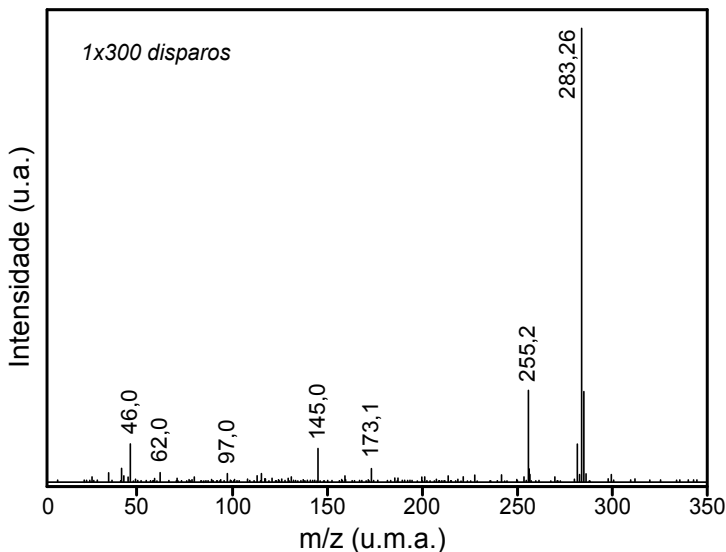


Figura 4.37 – Resultados de LDI-ToF-MS após depósito de AE e antes dos tratamentos em pós-descarga de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Amostras de ~0,3 µm de espessura de camada.

Após os tratamentos por plasma (1 a 10 min), importantes mudanças foram observadas por LDI-ToF-MS. Entretanto, é apresentado aqui um espectro dos tratamentos realizados por 3 min (Figura 4.38). Os outros espectros não são apresentados devido à dificuldade em se ter uma análise quantitativa em função do tempo. Isto ocorre devido a não homogeneidade do filme de AE e, também, devido à área de análise por LDI-ToF-MS, onde o feixe pode escanear a gota de AE ou o substrato ou uma região intermediária entre eles. Com o exposto acima, optou-se por selecionar um espectro onde o número de fragmentos detectados fosse máximo e representativo das análises realizadas em vários locais.

Pelo espectro apresentado na Figura 4.38 observa-se uma queda abrupta da intensidade do pico a 283,26 u.m.a. referente ao AE. A interpretação deste resultado pode ser a remoção do AE da superfície e, também, a quebra deste em frações menores. Diferentes novos picos separados por 14 u.m.a. (ex.: grupos  $\text{CH}_2$ ) foram encontrados e listados na Tabela 4.3. Foi observado nestes espectros que massas maiores do que do AE praticamente não foram detectadas, com isto, observa-se que o processo de ramificação é muito limitado em camadas finas (poucos micrometros ou menor).

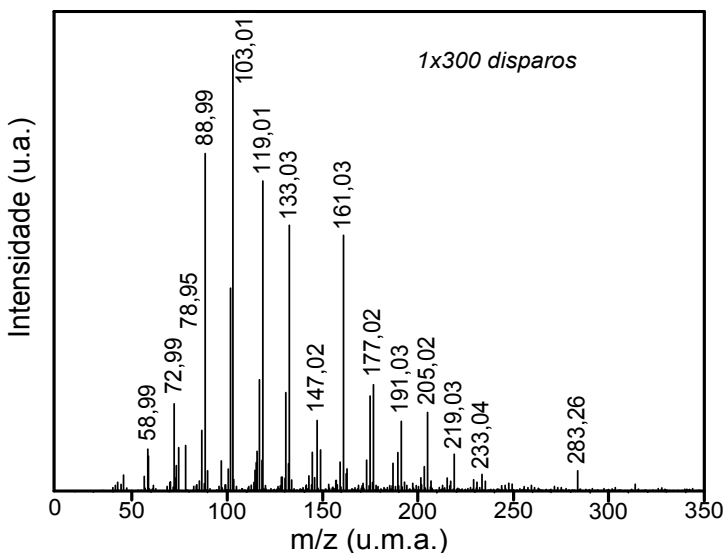
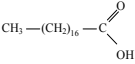

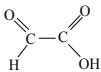
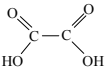
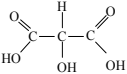
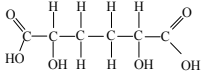


Figura 4.38 – Espectros de LDI-ToF-MS de 0 a 350 u.m.a. das amostras tratadas por 3 min em PD de plasma de  $\text{Ar-10\%O}_2$ . 1x300 disparos de laser. Amostras de  $\sim 0,3 \mu\text{m}$  de espessura de camada e  $T_{\text{início}}=40^\circ\text{C}$ .

Algumas observações devem ser feitas: Primeiro, a intensidade dos picos depende da seção de ionização das moléculas, com isto, a quantidade relativa de ácido dicarboxílico, de aldeídos ou cetonas e alcoóis não pode ser facilmente estimada. Em segundo, os resultados dependem de onde a amostra é analisada, mudando o número de

disparos de laser e sua repetibilidade, pode-se mais ou menos analisar a parte externa ou a parte interna das gotas de AE.

Tabela 4.3 - Lista dos possíveis compostos correspondentes aos picos identificados nas Figuras 4.36 a 4.39 por LDI-Tof-MS.

Massa	Íon negativo	Possíveis Compostos	Fórmula
48-60-72-84-96-108-120-132-144	$C_n^-$ (48,04)	Cn (n=4 to 12) Conjunto de átomos de carbono	
97	$H_2PO_4^-$ (97,00)	Ácido ortofosfórico	
283	$C_{18}H_{35}O_2^-$ (283,26)	AE (284,26)	
59-73-87-101-115-129-143-157-etc	$C_2H_3O_2^-$ (58,99)	Ácido acético (60,02) + $CH_2$ (74,04) + $CH_2$ (88,05) + $CH_2$ (102,07) + $CH_2$ (116,08) + $CH_2$ (130,10) + $CH_2$ (144,12) + $CH_2$ (158,13)	
73-87-101-115-129-143-157-etc.	$C_2HO_3^-$ (72,99)	Ácido óxido-acético (74,00) + $CH_2$ (88,02) + $CH_2$ (102,03) + $CH_2$ (116,05) + $CH_2$ (130,06) + $CH_2$ (144,08) + $CH_2$ (158,09)	
89-103-117-131-145-etc.	$C_2HO_4$ (88,99)	Ácido oxálico (90,00) + $CH_2$ (104,01) + $CH_2$ (118,03) + $CH_2$ (132,04) + $CH_2$ (146,06)	
119-133-147-161-175-etc.	$C_3H_3O$ (119,01)	Ácido tartrônico (120,01) + $CH_2$ (134,02) + $CH_2$ (148,04) + $CH_2$ (162,05) + $CH_2$ (176,07)	
177-191-205-219-233-etc.	$C_6H_9O_6$ (177,1)	Ácido dimetoxibutanedióico (178,05) + $CH_2$ (192,06) + $CH_2$ (206,08) + $CH_2$ (220,09) + $CH_2$ (234,11)	

Com o exposto no parágrafo anterior, foi realizada uma análise de 5 séries de 30 disparos (5x30) de laser e uma análise de 1 série de 300 disparos (1x300) de laser. Os resultados são apresentados na Figura 4.39. Observa-se por esta figura que a utilização da configuração 5x30



fornece informação mais da superfície, enquanto que a configuração 1x300 consegue-se analisar melhor em profundidade.

Pela Figura 4.39, os subprodutos do AE encontram-se em maior concentração no núcleo das gotas de AE e não na superfície. Observa-se que os resultados de camadas finas corroboram com os resultados de camadas espessas, ou seja, o processo de funcionalização ocorre principalmente em volume.

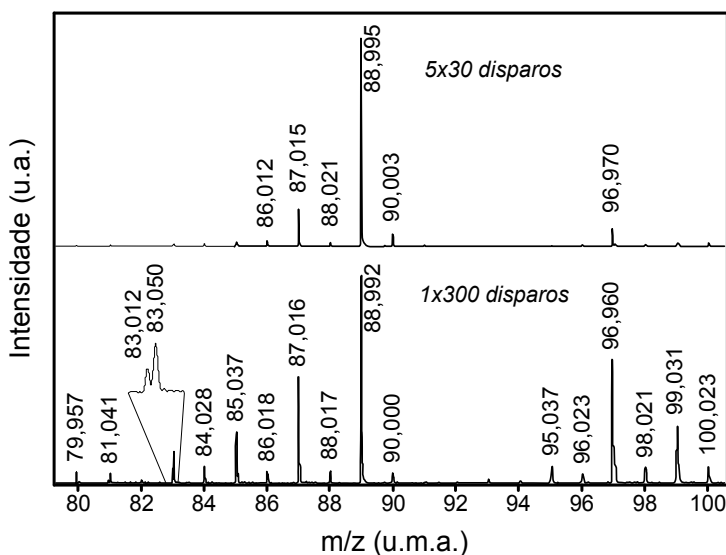


Figura 4.39 – Espectros de LDI-ToF-MS de 80 a 100 u.m.a. das amostras tratadas por 3 min em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Influência do número de disparos de laser, onde 5x30 fornece mais informação da superfície e 1x300 fornece mais informação do núcleo das gotas de AE. Amostras de ~0,3 µm de espessura de camada e T<sub>início</sub>=40°C.

Observa-se pelos resultados de LDI-ToF-MS apresentados na Figura 4.40 que cada espectro é constituído de séries de dois picos separados aproximadamente por 0,038 u.m.a.. Os picos mais leves correspondem aos compostos com duas funções cetonas, enquanto que os mais pesados correspondem ao mesmo composto, entretanto, sem um oxigênio, com mais um carbono e quatro hidrogênios ( $\Delta m=0,036$  u.m.a.). Isto mostra

que existe em subcamada uma rápida reticulação dos compostos mais leves.

Observa-se pela Figura 4.40 um fragmento do AE, o qual não é detectado quando a parte externa da gota é analisada. Isto leva a concluir que a difusão ocorre sobre a espessura do depósito. Novamente observa-se uma maior funcionalização em subcamada e, também, maior formação de diferentes compostos no núcleo do que na superfície. Mesmo trabalhando com camadas finas tem-se a influência do núcleo no processo de degradação do AE.

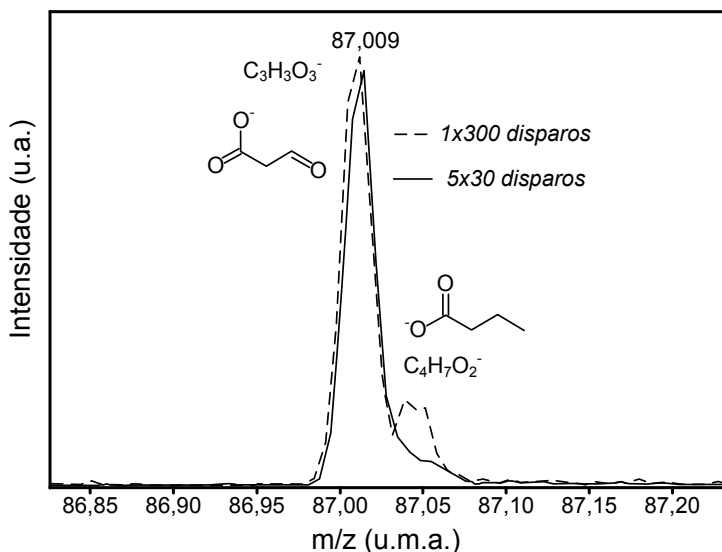


Figura 4.40 – Espectros de LDI-ToF-MS de 86,65 a 87,20 u.m.a. das amostras tratadas por 3 min em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Influência do número de disparos de laser, onde 5x30 fornece mais informação da superfície e 1x300 fornece mais informação do núcleo das gotas de AE.

Amostras de ~0,3 µm de espessura de camada e T<sub>início</sub>=40°C.

Análises por XPS confirmam a funcionalização do AE (Figura 4.41). Diferente das medidas de LDI-ToF-MS, o feixe de XPS é suficientemente largo para se obter uma medida média de um grupo de gotas de AE. Entretanto, somente a superfície das amostras é analisada,

ou seja, nas condições utilizadas nas análises não se consegue ter informação do núcleo das gotas de AE.

Na Figura 4.41 observa-se na superfície das amostras a presença de C, O, Si e N. Observa-se pela tabela apresentada nesta figura que a quantidade de átomos de carbono e oxigênio é muito diferente do AE não tratado, entretanto, deve-se considerar que as análises por XPS compreendem as gotas de AE e do substrato de silício. Com 3 min de tratamento, a quantidade de silício diminui, as quantidades de carbono e oxigênio aumentam. Isto ocorre devido a um espalhamento de AE sobre a superfície do substrato de silício (Figura 4.34).

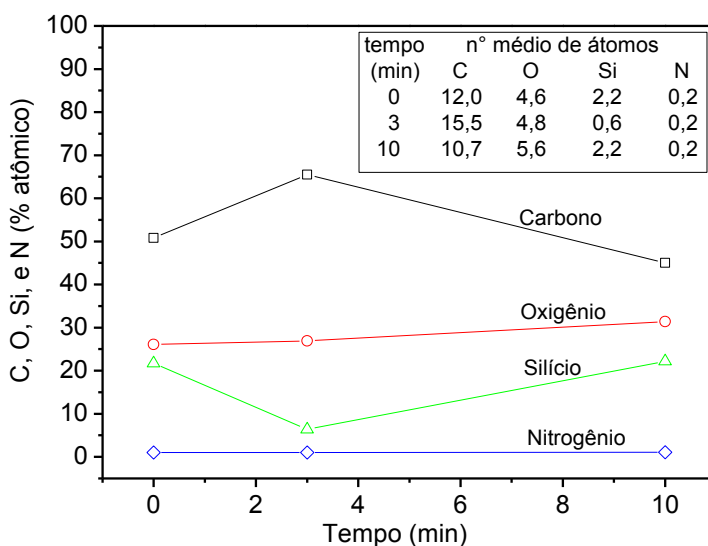


Figura 4.41 – Composição química da superfície das amostras de Si/SiO<sub>2</sub> em função do tempo de tratamento em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Amostras de ~0,3 μm de espessura de camada e T<sub>início</sub>=40°C.

Este recobrimento do substrato de silício faz com que a quantidade dos elementos carbono e oxigênio, elementos que compõem o AE, aumentem. Com 10 min de tratamento, uma grande quantidade de AE é removida da superfície das amostras (Figura 4.32), fazendo com que a quantidade de silício aumente e a de carbono diminua. Entretanto, a

quantidade de oxigênio aumenta devido à função ácida não ser atacada, devido ao processo de funcionalização do AE e pelo aumento da oxidação do substrato de silício (Hozumi *et al.*, 2008).

As análises por XPS para C(1s) do substrato de silício com depósito de AE para 0, 3 e 10 min de tratamento são apresentadas na Figura 4.42. Devido à característica isolante do AE, foi utilizada compensação de carga. Entretanto, o controle da corrente para remover todos os efeitos de carga não foi perfeitamente reprodutível de uma análise para outra. Desta forma, os espectros foram fixados em energia para melhor comparação.

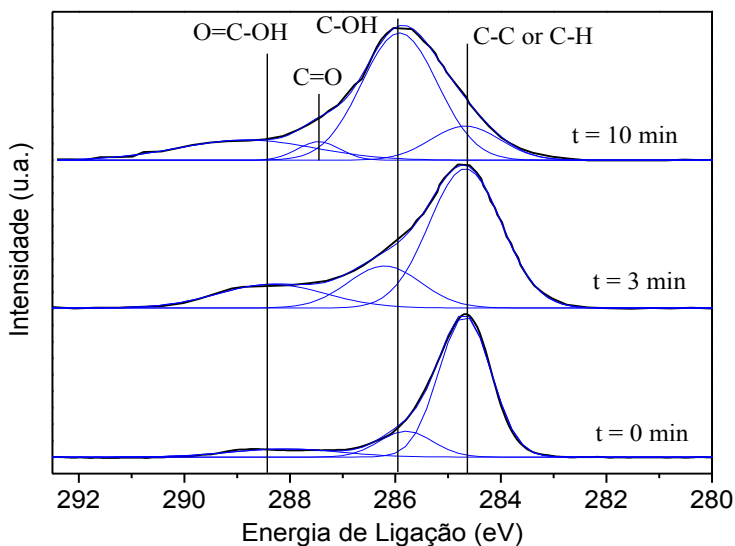


Figura 4.42 – Evolução dos quatro principais compostos identificados por XPS das amostras tratadas em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Amostras de ~0,3 µm de espessura de camada e T<sub>início</sub>=40°C.

Observa-se pela Figura 4.42 que existem quatro contribuições: C-C ou C-H (284,6 eV), C-OH (286 eV), C=O (287,4 eV) e OH-C=O (288,4 eV) referente ao AE. Sendo as análises por XPS realizadas *ex-situ*, a quantidade de OH depende do tempo entre a preparação das amostras e as análises. Desta forma, a superfície das amostras pode ser

mais ou menos hidrolisada ao ar, conduzindo ao pico a 286,2 eV com intensidade variável. Tal contribuição pode ser minimizada reduzindo-se o tempo entre a preparação e o posicionamento das amostras dentro da câmara do XPS.

Após 10 min de tratamento ( $t=10$  min), uma nova contribuição aparece a 287,4 eV. Sendo esta disposta entre o grupo C-OH e o grupo OH-C=O, sugere-se que a energia de ligação possa ser maior do que a do grupo C-OH e menor do que do grupo OH-C=O, com isto, tal contribuição pode ser a formação de cetona.

Na Figura 4.43 é apresentada a evolução temporal das diferentes funções. Para  $t=0$  min, sendo que o OH possa ser decorrente do tempo de armazenamento das amostras, pode-se subtrair esta contribuição dos espectros e, assim, determinar uma composição mais realística da superfície das amostras. Observa-se claramente uma evolução linear da remoção de C-C e C-H e do aumento de C-OH.

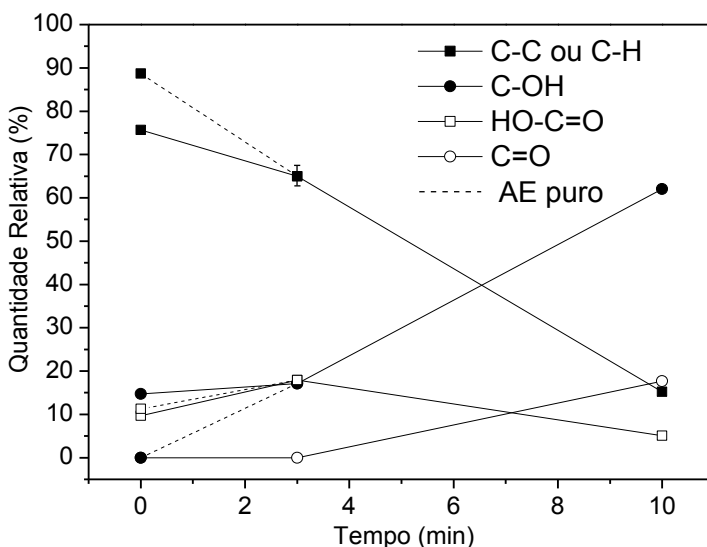


Figura 4.43 – Evolução das concentração dos compostos que se formam em função do tempo de tratamento em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>, determinada por XPS para C(1s). Amostras de ~0,3 µm de espessura de camada e T<sub>início</sub>=40°C.

Ainda com base na Figura 4.43, observa-se que grupos cetona aparecem com 10 min de tratamento. Pode-se imaginar que a função ácida é modificada em uma cetona ou em um aldeído, entretanto, como será discutido posteriormente, esta reação parece muito pouco provável.

Um efeito de carregamento variável foi encontrado devido ao carregamento de condutividade da superfície quando esta é limpa. Este efeito é claramente visível nas medidas de XPS de O(1s) (Figura 4.44). À 533,1 eV, observa-se uma contribuição característica do oxigênio em sílica. À 533,6 eV, tem-se uma contribuição da função O=C da função ácida. Observa-se um deslocamento físico de 0,5 eV do pico do O(1s) para 3 min de tratamento, que pode ser eliminado pela compensação de carga. Este resultado mostra uma baixa condutividade do substrato.

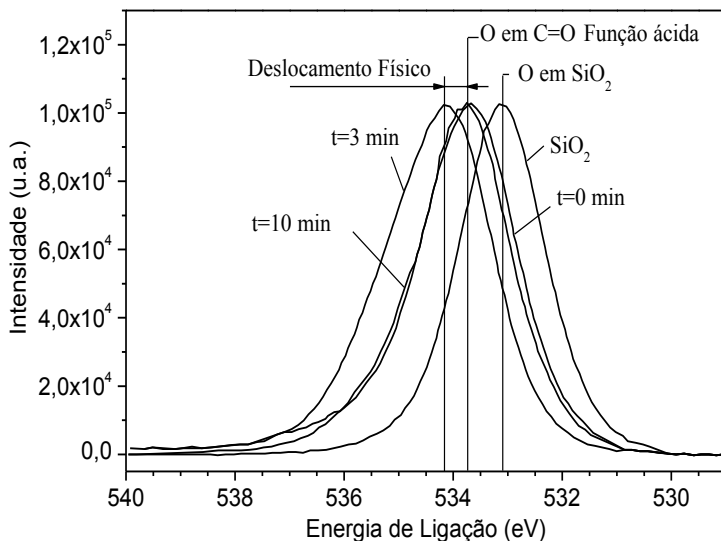


Figura 4.44 – Espectro de XPS do O(1s) de um substrato de silício e das amostras antes e após tratamento em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Amostras de ~0,3 μm de espessura de camada e T<sub>início</sub>=40°C.

De fato, observa-se uma cobertura do substrato de silício por AE, o qual passa por um máximo logo nos primeiros segundos de tratamento. Um filme de reação de subprodutos espalha-se sobre a superfície e diminui a

área de contato do feixe de fotoelétrons com o substrato de silício, o que está de acordo com o apresentado na Figura 4.34. Quando estes subprodutos são removidos por ataque pelas espécies quimicamente ativas, o tamanho das gotas diminui. Como consequência, obtém-se após determinado tempo uma alta condutividade elétrica das amostras.

#### 4.2.5. Interação da Pós-descarga de Plasma de Ar-O<sub>2</sub> com Ácido Esteárico

Neste trabalho não foram feitas medidas de concentração das espécies presentes em pós-descarga, uma vez que os dados apresentados por Mafra (2008) são suficientes para a discussão dos resultados apresentados aqui. Serão apresentadas abaixo as espécies presentes em pós-descarga em quantidades suficientes para interagir com o AE.

Mafra (2008) apresentou em seu trabalho de tese uma concentração de  $[O]=1,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Nestas mesmas condições a concentração do oxigênio molecular é de  $[O_2]=8,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . O valor calculado para o oxigênio molecular é uma aproximação, uma vez que foi considerada somente a formação de oxigênio atômico. As demais espécies como o ozônio e os metaestáveis do oxigênio molecular foram desconsideradas. Ainda segundo Mafra (2008), ocorreu um aumento da concentração de ozônio com o aumento da pressão. A concentração de ozônio para uma pressão de 4 mbar foi de  $7,2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Tal valor de ozônio é 4 ordens de grandeza menor do que os valores do oxigênio atômico e molecular. Em seu trabalho Hody (2004) mostrou que o ozônio tinha uma baixa concentração frente ao oxigênio molecular e atômico, chegando a ser de apenas 30%.

Mafra (2008) realizou um tratamento utilizando uma pressão de 375 torr, nesta condição se tem a maior concentração de ozônio. A temperatura inicial de tratamento foi de 60°C. Caso o ozônio interaja com o hexatriacontano (HTC), este seria modificado mais facilmente nesta pressão. Entretanto, a VM da amostra foi nula e o hexatriacontano conservou sua coloração branca após o ensaio. O resultado deste experimento, aliado à baixa concentração do ozônio, permitiu descartar a influência desta espécie no tratamento do HTC.

Com o exposto na seção anterior, nesta seção e em alguns trabalhos, pode-se propor o mecanismo de degradação do AE submetido a um plasma de Ar-O<sub>2</sub> (Figura 4.45). Neste caso considera-se que o AE seja





O<sub>2</sub> (Mafra *et al.*, 2008 a, b). O ataque inicial ocorre principalmente pelo O(<sup>3</sup>P) devido a alta concentração deste em pós-descarga (Belmonte *et al.*, 2005). Após isto, algumas possibilidades aparecem. Primeiramente, O (reação 2) ou O<sub>2</sub> (reação 3) provenientes da fase gasosa podem reagir com o novo radical formado para na sequência formar um radical alcoxi ou um radical peróxido, respectivamente (Bracco *et al.*, 2006; Costa *et al.*, 1998; Hoddy *et al.*, 2006; Premnath *et al.*, 1996).

Oxidação por uma molécula de oxigênio ocorre via um estado de O<sub>2</sub> no estado fundamental ou no estado *singlet* O<sub>2</sub>(a1Δg), os quais são as espécies mais concentradas em pós-descarga (Mafra *et al.*, 2008 a, b; Touzeau *et al.*, 1991). O oxigênio *singlet* é conhecido por conseguir difundir facilmente em fases condensadas (Schweitzer e Schmidt, 2003). Assim, este pode ter a função de síntese de compostos instáveis, que pode dar origem a radicais alquilas. Esta etapa, a qual é reversível, é controlada pela difusão de oxigênio como apresentado em alguns trabalhos (Billingham, 1990; Costa *et al.*, 1998; Ikada *et al.*, 1999). Sendo através do O<sub>2</sub>(a1Δg) que as espécies moleculares do oxigênio molecular saem da fase gasosa e vão através das gotas de AE. Sendo o mesmo comportamento esperado para camadas espessas.

Radicais alcoxis reagem facilmente com um alcano para criar, via reação 9, uma função álcool (Bracco *et al.*, 2006; Costa *et al.*, 1998; Premnath *et al.*, 1996). Este processo é então provavelmente muito eficiente neste caso (Figura 4.42). Entretanto, com esta descrição, o oxigênio atômico não induz reações que quebram as cadeias poliméricas do tipo alcano do AE. Somente o processo de funcionalização ocorre através deste processo.

Contrariamente, radicais peróxidos podem reagir com cadeias do tipo alcano para criar hidroperóxidos (reação 4) ou com radicais alquilas (reação 5) para criar compostos peróxidos. Estes subprodutos podem sofrer quebras das cadeias pela síntese, de um lado, de cetonas ou aldeídos (nas condições estudadas, ocorre mais favoravelmente para longos tempos de tratamento), alcoóis (nas condições estudadas, ocorre logo nos primeiros minutos de tratamento), ácidos carboxílicos (para curtos tempos de tratamento), éster, etc e, do outro lado, de radicais alcoxis. A concentração relativa destes grupos funcionais formados depende da taxa de ramificação da reação 8. Estas relações devem depender da temperatura e não são conhecidas até agora. A formação de

grupos cetonas ou aldeídos após 3 min de tratamento pode ser devido a este processo.

A reação 4 é muito mais provável do que a reação 5, assim dois radicais podem fundir-se para este último caso devido a uma alta mobilidade dos mesmos, sendo favorecida pela alta temperatura. Isto ocorre mais facilmente em camadas espessas de AE pela maior mobilidade das cadeias funcionalizadas para o interior das amostras.

Por sucessivos processos de fragmentação, os compostos mais leves sem os grupos COOH, os quais são gasosos, são removidos da superfície. O AE é então atacado eficientemente. Este resultado é claramente observado macroscopicamente na Figura 4.32, onde se observa claramente uma diminuição da quantidade de AE da superfície das amostras em função do tempo. Entretanto, este processo é limitado pela terminação COOH, sendo este mais estável e mais fortemente adsorvido na superfície dos substratos de silício, e pelo processo de ramificação (reação 10) no qual também ocorre com uma eficiência que é dependente da temperatura e da espessura da camada. Estas reações contrabalanceiam as reações de ataque por conduzir a compostos mais pesados.

Finalmente, fragmentos pesados de ácido são também produzidos (Ex.: picos a 59, 73 e 87 u.m.a.) indicando que a quebra das cadeias pode também ocorrer sem ter grupos de álcool ou cetona ligados no final da cadeia como mencionado acima nas reações 5 e 8.

Da Figura 4.43, a função ácida carboxílica ou grupos OH podem ser modificados em uma cetona ou um aldeído para tempos suficientemente longos. Entretanto, é difícil confirmar esta hipótese por LDI-ToF-MS devido às cetonas serem mais difíceis de serem ionizadas do que os ácidos carboxílicos no processo de análise. De fato, a formação de grupos cetonas ou aldeídos detectados por XPS indica que os C=O não são atacados e, desta maneira, o grupo de ácido carboxílico é, também, certamente não modificado.

A formação de grupos cetonas poderia ocorrer de preferência via reação 8, devido a mudança de temperatura ou para uma reação de oxidação de grupos OH ligados na cadeia alifática no início do tratamento. Espécies ácidas carboxílicas são também produzidas, como apresentado nas Figuras de 4.38 a 4.40 e na Tabela 4.3, mas para uma extensão muito baixa se comparada a formação de outras espécies (álcool, cetona), como mostrado por XPS para uma análise quantitativa.

A formação de ácidos dicarboxílicos pode ser explicada pela reação 8 ou por reações de ramificação entre um radical contendo um grupo carboxílico e uma molécula contendo também um grupo carboxílico. A formação destas espécies dicarboxílicas pode ser baixa devido a esta etapa ser provavelmente a última etapa antes da formação de fragmentos voláteis de ácido fórmico pela quebra de ligações C-C.

Na Figura 4.45 as reações formando grupos COOH são pouco prováveis, uma vez que não foram observadas por LDI-ToF-MS. Ou seja, a formação de hidroperóxidos e de peróxidos é limitada para camadas finas. O que ocorre é a quebra das cadeias carbônicas, formando produtos voláteis que são eliminados pelo fluxo de gás. Já para camadas espessas, devido à difusão para uma subcamada, a presença destes compostos deve ser maior.

Quando um fluxo suplementar de O<sub>2</sub> ou a fonte de micro-ondas é pulsada, tem-se uma diminuição da relação O/O<sub>2</sub>. Com isto, ocorre uma formação preferencial de hidroperóxidos e uma menor formação de radicais alcóxidos. Isto faz com que ocorra a quebra de ligações C-C, fornecendo desta forma energia térmica para as amostras. Este aumento de energia térmica aquece as amostras. O aquecimento das amostras favorece a difusão de oxigênio e a inversão de cadeias, ou seja, as cadeias oxidadas vão para uma subcamada. Estes dois processos são suficientes para um aumento da massa das amostras.

#### 4.2.6. Comparação do Comportamento do AE e do HTC Tratados em Pós-Descarga

O estudo da interação de HTC (Belmonte *et al.*, 2005; Hoddy *et al.*, 2006; Mafra *et al.*, 2008 a, b) e de AE com as espécies quimicamente ativas presentes na pós-descarga de plasma de Ar-O<sub>2</sub>, devido à liberação de calor pelas reações químicas exotérmicas nas amostras, conduz a modificação não linear destas duas moléculas tratadas utilizando-se fonte de micro-ondas no modo contínuo e sem a adição de fluxo suplementar de gás em pós-descarga.

Na Figura 4.46 tem-se a evolução temporal da temperatura das amostras em função da temperatura inicial de tratamento. Observam-se comportamentos diferentes, tanto para temperaturas iniciais diferentes, quanto para os dois materiais. Consequentemente, a VM sofrida por

esses materiais pode variar muito de uma condição inicial para outra, como mostrado na Figura 4.47.

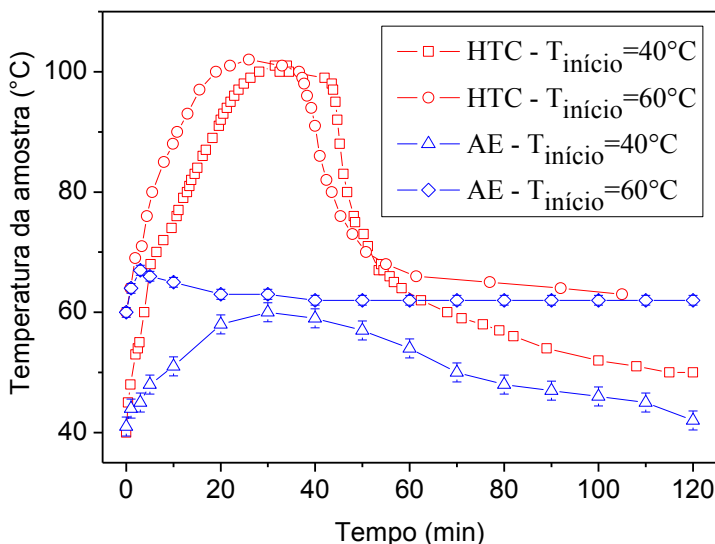


Figura 4.46 – Evolução temporal da temperatura das amostras de HTC e de AE tratadas em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Amostras de 4 mm de espessura de camada, massa inicial de ~1200 mg e  $T_{início}=40$  e  $60^{\circ}C$ .

No caso de uma cadeia de alcanos (Hoddy *et al.*, 2006; Mafra *et al.*, 2008 a, b), resumidamente, sobre o esqueleto alcano, os átomos de oxigênio removem um átomo de hidrogênio para criar um radical OH e um radical alquila. Em seguida, O ou O<sub>2</sub> (excitado ou não) podem reagir com o radical alquila formado e criar um radical alcoxi ou um radical peróxido, respectivamente (Hody *et al.*, 2006). No segundo caso, enquanto o radical alcoxi pode dar origem à criação de alcoóis ( $RO+R'\rightarrow ROH+R''$ ) onde R representa uma cadeia carbônica, o radical peróxido pode produzir juntamente com um radical alcano um composto peróxido  $R'-O-O-R$  e, na sequência, devido à quebra das ligações O-O, produzir cadeias carbônicas curtas.

A esse processo de fragmentação dá-se o nome de ataque químico (Hoddy *et al.*, 2006; Mafra *et al.*, 2008 a, b), que permite a síntese de

cadeias carbônicas mais curtas que acabam por tornarem-se voláteis. Por conseguinte, a razão  $[O]/[O+O_2]$  é um dos parâmetros-chave da etapa de decomposição das ligações C—C. Este ponto foi demonstrado pela adição de um fluxo adicional de argônio ou oxigênio em pós-descarga. Embora ocorra a diluição de átomos de oxigênio produzidos pela descarga, a taxa de ataque aumenta quando o oxigênio é utilizado, enquanto que o argônio não afeta significativamente esta taxa (Figura 4.47). Resultados estes válidos para o HTC.

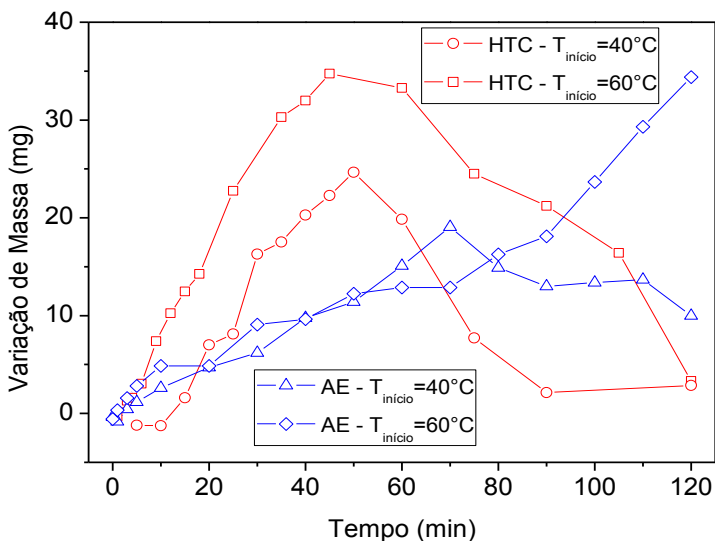


Figura 4.47 – Evolução temporal da VM das amostras de HTC e de AE tratadas em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Amostras de 4 mm de espessura de camada, massa inicial de ~1200 mg e  $T_{início}=40$  e  $60^{\circ}C$ .

Na Figura 4.48 são apresentados os resultados de TVM, tanto para o HTC quanto para o AE. Para os dois materiais logo nos primeiros minutos de tratamento passa-se de uma TVM negativa para positiva. Após este tempo inicial, observa-se uma região onde a TVM é muito superior para o HTC. Isto ocorre, provavelmente, devido à função ácida garantir maior estabilidade físico-química ao AE. Após ~50 min, a TVM do HTC diminui chegando a 120 min a uma TVM menor do que para o

AE. Este último comportamento deve-se a rápida modificação do HTC durante os tratamentos, enquanto que para o AE o consumo deste ocorre lentamente em função do tempo de tratamento.

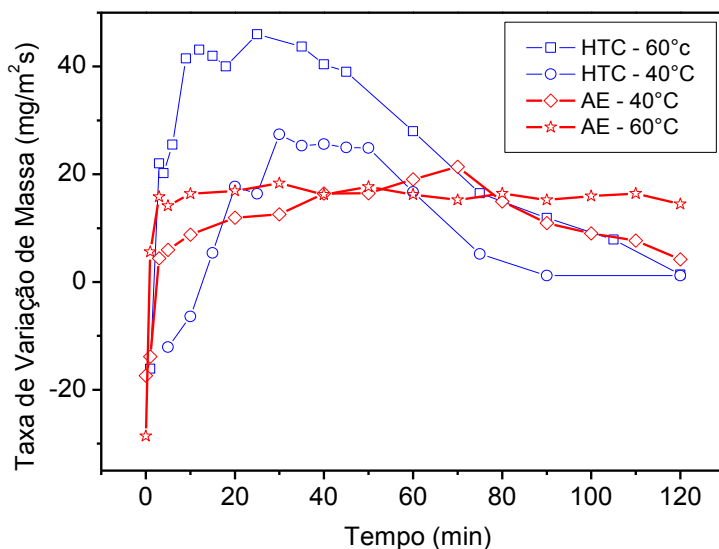


Figura 4.48 – TVM das amostras de HTC e de AE em função do tempo de tratamento em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Amostras de 4 mm de espessura de camada e T<sub>início</sub>=40 e 60°C.

Quanto à função ácida carboxílica, ela não é modificada pela pós-descarga. Neste caso, a adição de argônio ou oxigênio justamente dá resultados diferentes, uma vez que aumenta a funcionalização do AE (Figura 4.49). Vale a pena dizer aqui que a quebra de ligações C—C na cadeia de alcanos produz fragmentos voláteis que são removidos na fase gasosa, diminuindo a massa da amostra. Isso também ocorre para o caso do AE.

Estes compostos gasosos são responsáveis pela síntese de bolhas no núcleo do material, bem visível na Figura 4.50. Isso significa que as espécies O<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>\* são esperadas a difundir em uma determinada espessura no HTC e no AE. Na verdade, O<sub>2</sub> (a1Δg), o estado *singlet*, que é a espécie excitada mais concentrada na pós-descarga de Ar-O<sub>2</sub>

(Touzeau *et al.*, 1991), é conhecido por difundir facilmente em fases condensadas (Schweitzer e Schmidt, 2003). Os átomos de oxigênio reagindo na superfície superior da amostra criam radicais que também são transportados para o interior, quer por difusão ou por propagação de radical.

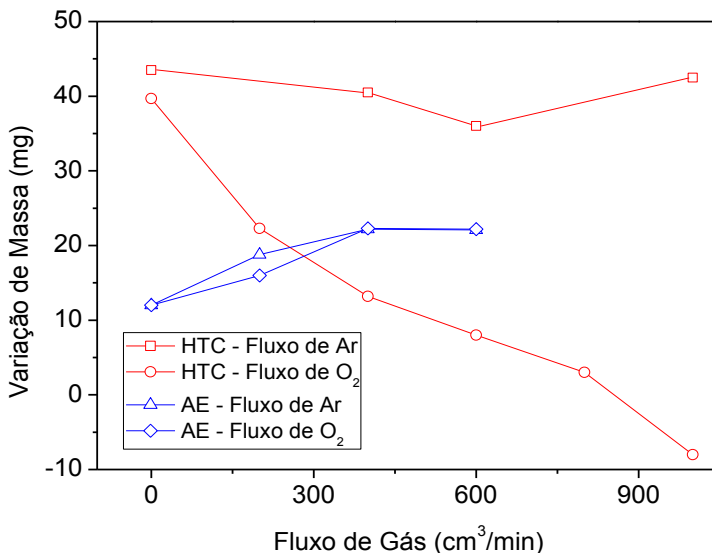


Figura 4.49 – Evolução da VM das amostras de HTC e de AE em função de um fluxo suplementar de gás introduzido em pós-descarga de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Amostras de 4 mm de espessura de camada, massa inicial de ~1200 mg e T<sub>início</sub>=40°C.

A sequência simplificada das reações descritas na Figura 4.51 ocorre, tanto para o HTC quanto para o AE. Quando argônio é adicionado em pós-descarga, no caso do HTC, a VM é quase inalterada, o que ajuda a concluir que a TA não é modificada por uma diminuição na concentração de oxigênio atômico. Portanto, a formação de radicais pelo processo 1 não é limitante.

Com base no parágrafo anterior observa-se que quanto mais oxigênio molecular é introduzido, maiores são as taxas de ataque (Figura 4.49). Consequentemente, a difusão de oxigênio molecular (processo 2) ou a

reação deste na superfície (processo 5) é limitante. Significa também que os processos 3, 4 e 6 não são limitantes.

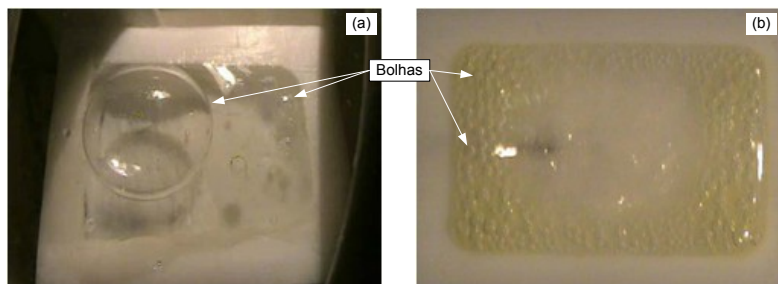


Figura 4.50 – Fotos das amostras de HTC (a) e de AE (b) após 30 min de tratamento em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. Amostras de 4 mm de espessura de camada e T<sub>início</sub>=40 e 60°C.

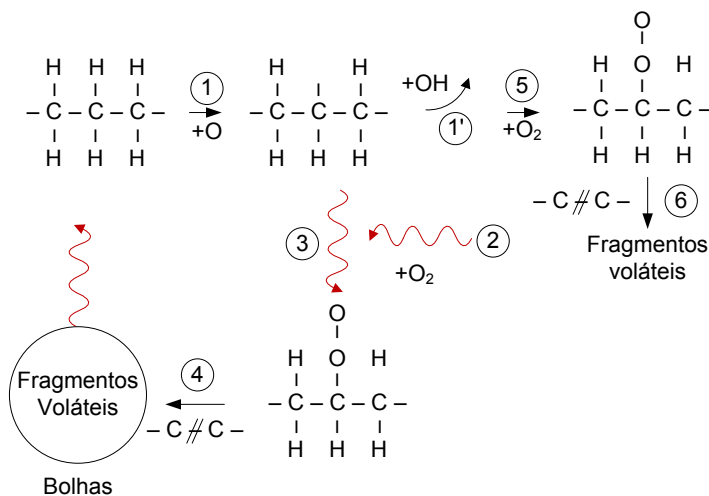


Figura 4.51 – Representação esquemática simplificada dos caminhos de reações de transformação do HTC e do AE tratados em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>.



No caso de argônio e oxigênio introduzidos em pós-descarga para tratar o AE, chega-se a um aumento na taxa de funcionalização. Portanto, este efeito só pode vir de um deslocamento de uma reação de superfície: com isto, uma maior velocidade do gás permite eliminar mais eficazmente os produtos das reações, os quais têm influência direta na probabilidade de formação de grupos OH (processo de 1') produzidos pela abstração de um átomo de hidrogênio por um átomo de oxigênio.

A formação de grupos OH (processo 1) passa, desta forma, a ser limitante. Isto explicaria a propriedade do AE de ser tão difícil de atacar. Portanto, sendo a reação em superfície comparável para os dois materiais, pois os dois possuem cadeias de alcanos, a difusão de oxigênio deve ser muito mais rápida no AE do que no HTC. Isto explicaria a maior taxa de funcionalização do AE. O processo de criação de OH é o mesmo para os esqueletos de alcanos.

De acordo com a referência (Widomska *et al.*, 2007), o grupo polar constituído pela função ácida reduziria a difusão do oxigênio molecular, sendo os alcanos não-polares. No entanto, sabe-se que a cadeia de alcanos não-polar de hidrocarbonetos é um equilíbrio importante para contrabalancear a função ácida. Em ácidos com apenas poucos carbonos, o grupo ácido domina e fornece à molécula inteira um caráter polar. No entanto, em ácidos graxos, a cadeia de hidrocarboneto não-polar fornece a uma molécula um caráter não-polar. Portanto, a polaridade do AE é, provavelmente, insignificante e pode se comportar, em relação à difusão do O<sub>2</sub>, como um alcano C<sub>18</sub>.

De acordo com a referência (Kowert *et al.*, 1999), as constantes de difusão de oxigênio molecular em n-alcanos diminuem à medida que aumenta o comprimento da cadeia. O AE é duas vezes menor que a HTC, a difusão de O<sub>2</sub> no AE deve ser, portanto, mais rápida.

Outro aspecto diz respeito à mobilidade das bolhas. No caso do HTC, a mobilidade é tão grande que as bolhas se desenvolvem muito eficientemente, levando à síntese de bolhas enormes (Figura 4.50a). No caso do AE, a mobilidade é fraca, e as bolhas raramente coalescem (Figura 4.50b). A viscosidade da fase líquida criada por fragmentos de tamanho médio é provavelmente muito maior no AE do que no HTC, devido à função ácida carboxílica que é muito estável e de difícil modificação pelo oxigênio atômico, sendo ácidos líquidos mais viscosos do que alcanos líquidos. Tal viscosidade está ligada a maior força de ligação entre as moléculas, enquanto que no AE têm-se forças de ligação

do tipo pontes de hidrogênio entre as moléculas, no HTC têm-se somente forças de Van der Waals entre as moléculas (Canevarolo Jr, 2006).

Ao pulsar a fonte de micro-ondas em 500 Hz com um ciclo de 20%, uma decomposição contínua do HTC é obtida em função do tempo. A razão  $[O]/[O+O_2]$  diminui, em média, e a temperatura é quase constante a 40°C, variando de apenas  $\pm 3^\circ\text{C}$  entre os pulsos. O mesmo tratamento realizado com o AE mostra que o comportamento da temperatura sobrepõe com o obtido no modo contínuo. O AE sempre ganha massa, demonstrando uma funcionalização eficiente. A reação do oxigênio atômico com o AE para formação de radicais alquila, não sendo limitante neste caso, faz com que a diminuição da concentração dessa espécie não afete a cinética reacional. Com isto, durante o tempo  $t_{\text{off}}$ , tem-se tempo suficiente para eliminação dos compostos formados. Então, a amostra mantém o aquecimento.

Com estes resultados chega-se que a introdução de um fluxo suplementar em pós-descarga e pulsando a fonte de micro-ondas, faz com que, no caso do AE, se tenha uma maior eliminação de compostos voláteis. Com isto, tem-se uma maior formação de radicais alquila, pela reação do oxigênio atômico com um hidrogênio para formar OH. Sendo que estes radicais e que o oxigênio molecular se difundem mais facilmente no AE do que no HTC, tem-se uma maior reação entre estes dois em subcamada. Somando a isto uma maior viscosidade do AE no estado líquido do que do HTC líquido, o que dificulta a saída de compostos voláteis e, também, pela função ácida não ser atacada pelo oxigênio atômico e propiciar maior estabilidade ao AE, faz com que o AE seja mais facilmente funcionalizado do que o HTC.

Encontrou-se condições em que o AE poderia finalmente ser decomposto (Figura 4.52). Optou-se por pulsar o fluxo de oxigênio, onde é possível trabalhar com frequências muito baixas (abaixo de 0,05 Hz), o que não foi possível fazer pulsando a fonte de micro-ondas. Abaixo de 0,05 Hz, pode-se medir variações negativas de massa desde o início do tratamento. Observou-se também que a taxa de ataque diminui com o aumento da temperatura para uma dada frequência. Nestas condições o tempo “ $t_{\text{off}}$ ” possibilita a formação de grupos OH. O comportamento da temperatura foi muito similar àquele obtido para o HTC.

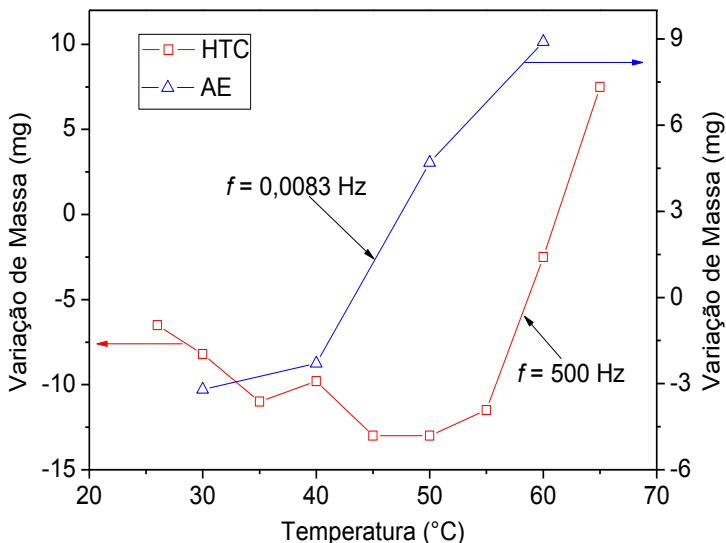


Figura 4.52 – VM das amostras de HTC e de AE em função da temperatura de tratamento em PD de plasma de Ar-10%O<sub>2</sub>. No caso do HTC foi utilizado um duty cycle de 20%, enquanto que no caso do AE foi utilizado um duty cycle de 50%. Amostras de 4 mm de espessura, massa inicial de ~1200 mg e  $T_{\text{início}}=40$  e  $60^{\circ}\text{C}$ .

### 4.3. Resultados dos Experimentos Realizados em Descarga DC Pulsada.

#### 4.3.1. Efeito da Temperatura e da Potência.

Na Figura 4.53 é apresentada a evolução da VM em função da potência para duas temperaturas de tratamento (40 e  $60^{\circ}\text{C}$ ) em uma descarga DC pulsada (DDCP) de Ar-10%O<sub>2</sub>. Nas duas condições de temperatura foi observado o processo de ataque, entretanto, utilizando temperatura mais alta, o processo de ataque foi maior. Conforme a temperatura de tratamento aumenta, a energia necessária para quebrar as ligações presentes no AE é menor. Isto faz com que o aumento de temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  para  $60^{\circ}\text{C}$  proporcione uma maior formação de espécies voláteis, fazendo com que aumente a VM.

Observa-se que não existe a discussão do comportamento da temperatura em função do tempo de tratamento como foi discutido nos tratamentos realizados em pós-descarga. Isto ocorre, pois nos tratamentos realizados em descarga, a temperatura foi controlada por um sistema de resfriamento por água (Figura 3.4). Com isto, em todos os tratamentos realizados em descarga, tinha-se um tempo de aquecimento das amostras e após este tempo preliminar a temperatura era mantida constante. Isto permite comparar diretamente os resultados obtidos conforme a modificação dos parâmetros de tratamento.

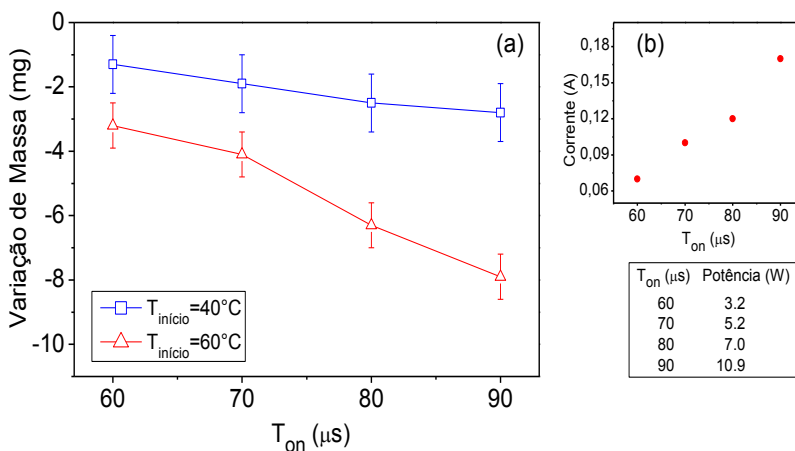


Figura 4.53 – a) Evolução da VM em função do  $t_{on}$  para duas temperaturas (40 e  $60^{\circ}C$ ), b) Evolução da corrente fornecida pela fonte de alta tensão em função do  $t_{on}$ . Tempo de tratamento de 40 min, fluxo de gás de  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  (DDCP de  $\text{Ar}-10\%\text{O}_2$ ), amostras de 4 mm de espessura de camada e massa inicial de  $\sim 1200 \text{ mg}$ .

Para as duas temperaturas estudadas, conforme o  $t_{on}$  aumenta, ocorre um aumento da potência. Com o aumento da potência, ocorre um aumento da densidade de espécies quimicamente ativas, bem como das espécies carregadas e fótons. Este aumento conjunto destas espécies conduz a um aumento da taxa de ataque, fazendo com que a VM também aumente (Zhiqiang *et al.*, 2009).

Fazendo uma comparação destes resultados (Figura 4.51) com os resultados obtidos em pós-descarga (Figura 4.4 e 4.8), observa-se uma mudança no comportamento com o aumento da temperatura. Enquanto que em pós-descarga um aumento da temperatura ocasionou em uma VM mais positiva, ou seja, as amostras ganham mais massa com o aumento da temperatura, na descarga um aumento da temperatura ocasiona em uma maior perda de massa. Como visto anteriormente, na pós-descarga o processo de funcionalização por oxigênio ocorre principalmente em volume. Estimando que o mesmo processo ocorra na descarga, observa-se que o processo de formação de compostos voláteis pelas espécies carregadas (íons e elétrons) e fótons é o principal processo de decomposição do AE.

Após a realização dos ensaios variando a temperatura, sabendo que para uma temperatura maior se obtém uma maior VM e que para o processo de limpeza, ou seja, remoção de material de uma determinada superfície, o que se deseja é uma maior taxa de remoção, nos próximos ensaios optou-se por trabalhar com uma temperatura de 60°C e um  $t_{on}$  de 90  $\mu$ s.

#### 4.3.2. Efeito do Fluxo de Gás.

Na Figura 4.54 é apresentada a evolução da VM e da corrente fornecida pela fonte DC pulsada em função do fluxo de gás (DDCP de Ar-10%O<sub>2</sub>). Observa-se por esta figura que aumentando o fluxo de gás de 50 para 100 cm<sup>3</sup>/min a VM também aumenta. Entretanto, aumentando o fluxo de gás de 100 até 1000 cm<sup>3</sup>/min, faz com que a VM diminua.

Comparando estes resultados com os resultados de corrente fornecida pela fonte DC pulsada, observa-se que a corrente diminui com o aumento do fluxo de gás. Esta redução da corrente está relacionada ao curto tempo de vida das espécies neutras excitadas na descarga, o que diminui o coeficiente de ionização. Neste caso pode-se dizer que as espécies excitadas, as quais necessitam de uma energia mais baixa em relação às espécies neutras no estado fundamental para serem ionizadas, têm papel fundamental no processo de formação das espécies carregadas (Chapman, 1980).

Pela Figura 4.54 observa-se que existe um compromisso entre a formação de espécies voláteis e a remoção destas espécies pelo fluxo de gás. Isto pode ser visto claramente quando se aumenta o fluxo de gás de 50 para 100 cm<sup>3</sup>/min. Este aumento de fluxo, o qual diminui a densidade

das espécies quimicamente ativas, das espécies carregadas e de fótons, deveria diminuir a VM. Entretanto, o que se observa é uma VM maior. Tal fato é observado também em pós-descarga pela introdução de um fluxo suplementar de gás em pós-descarga ou pulsando a fonte de micro-ondas.

Pelo parágrafo anterior pode-se concluir que quando se tem uma maior formação de compostos voláteis (caso de  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ ), necessita-se também de um fluxo maior (caso de  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) para remoção de tais compostos.

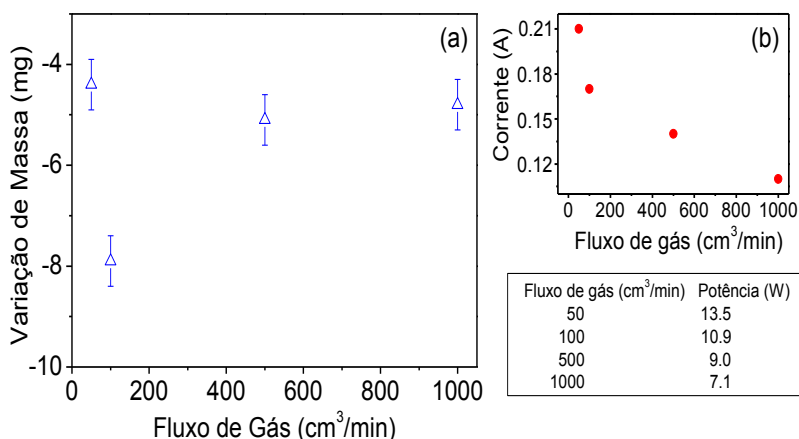


Figura 4.54 – a) Evolução da VM em função do fluxo de gás, b) Corrente da fonte de alta tensão em função do fluxo de gás. DDCP de Ar-10%O<sub>2</sub>, tempo de tratamento de 40 min, temperatura de 60°C, amostras de 4 mm de espessura de camada e massa inicial de ~1200 mg.

Novamente levando em consideração o processo de limpeza a plasma, onde se deseja uma maior remoção de material, a partir deste ponto, os resultados apresentados nas próximas seções são referentes à utilização de um fluxo de gás de  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

### 4.3.3. Efeito do Tempo

A evolução temporal da temperatura das amostras para duas misturas gasosas (Ar e Ar-O<sub>2</sub>) é apresentada na Figura 4.55. Observa-se que a

temperatura aumenta rapidamente até 60°C no início da exposição ao plasma (~10 min) e permanece nesta temperatura durante todo o tempo de tratamento (até 120 min). Neste caso, todas as transformações das amostras ocorrem à mesma temperatura. Também foi mantido fixo a corrente fornecida pela fonte DC pulsada. Com isto, todos os tratamentos realizados em plasma de Ar e Ar-O<sub>2</sub> podem ser diretamente comparados.

No início dos tratamentos (~5 min) uma fase líquida se forma na superfície das amostras. Comparando estes resultados com as análises de DTA (Figura 4.2), observa-se que tal resultado está associado à quebra das cadeias carbônicas de AE em frações menores (Hoddy *et al.*, 2006; Mafra *et al.*, 2008 a, b). Quando os tratamentos foram realizados em plasma de Ar-O<sub>2</sub>, observou-se ao final dos tratamentos uma camada modificada com coloração amarela após 120 min, com profundidade modificada de ~3 mm. Já quando foi utilizado plasma de Ar, a coloração das amostras praticamente não se modifica e a camada modificada tem uma espessura de ~1,8 mm.

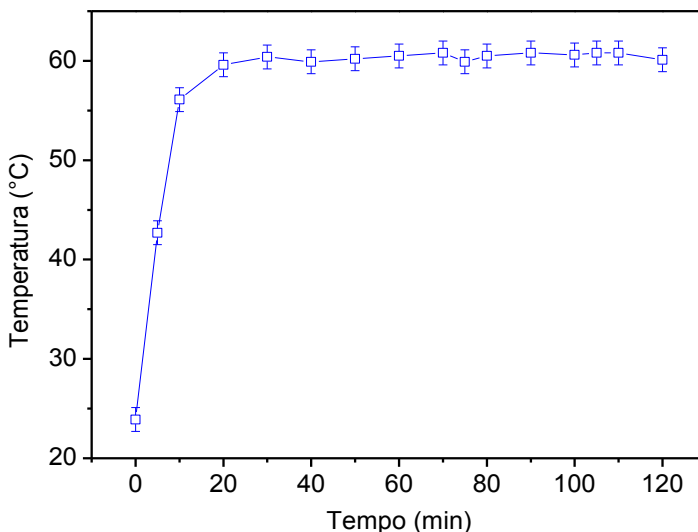


Figura 4.55 – Evolução da temperatura em função do tempo de tratamento em uma DDCP de Ar e Ar-10%O<sub>2</sub>. Amostras de 4 mm de espessura de camada.

Na Figura 4.56 são apresentados os resultados de VM e de TVM dos tratamentos realizados em plasma de Ar e Ar-O<sub>2</sub>. Nos tratamentos realizados em plasma de Ar a VM é significativamente menor do que nos tratamentos realizados em plasma de Ar-O<sub>2</sub>. Com isto, nas condições estudadas, o ataque físico pelas espécies carregadas (íons e elétrons) e por fótons não é suficiente sozinho para decompor o AE.

Pelos resultados de TVM (Figura 4.56) observa-se que em ambos os casos a TVM diminui rapidamente de 5 a 20 min. Isto mostra a formação de compostos mais resistentes ao ataque por plasma e/ou uma maior funcionalização do AE. Após este tempo até 120 min a TVM é constante, mostrando uma cinética reacional constante.

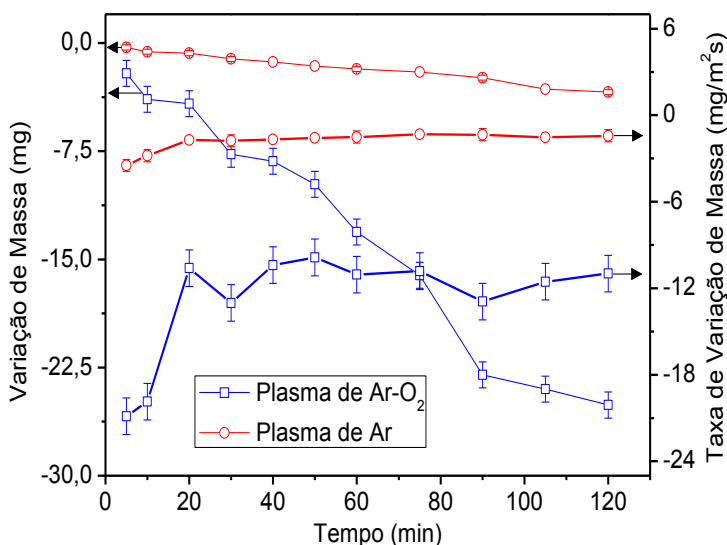


Figura 4.56 – Evolução da VM e da TVM em função do tempo de tratamento em uma DDCP de Ar e Ar-10%O<sub>2</sub>. Fluxo de gás de 100 cm<sup>3</sup>/min, temperatura de tratamento de 60°C,  $t_{on}$  de 90  $\mu$ s, amostras de 4 mm de espessura de camada e massa inicial de ~1200 mg.

A comparação entre os tratamentos realizados em plasma de Ar e Ar-O<sub>2</sub> são úteis para comparar a função exercida pelas espécies ativas e pelas espécies carregadas e fótons. Em plasma de Ar (em relação a plasma de



Ar-O<sub>2</sub>), as espécies quimicamente ativas como Ar\* (em relação a O e O<sub>2</sub> em todos os estados) e as espécies carregadas como elétrons e íons, estão disponíveis. Assumindo que o ataque físico por Ar<sup>+</sup> e O<sup>+</sup> e O<sub>2</sub><sup>+</sup> são similares nas condições estudadas, chega-se que as espécies quimicamente ativas do oxigênio (O e O<sub>2</sub> em todos os estados) aumentam o processo de ataque em relação à espécie quimicamente ativa do argônio (Ar\*), sem conhecer suas concentrações (Murillo *et al.*, 2007).

A respeito das espécies quimicamente ativas auxiliarem no processo de decomposição do AE, propõe-se que em adição ao processo de decomposição devido à formação de produtos oxidados, da mesma forma conforme apresentado para os tratamentos realizados em pós-descarga, na descarga a função das espécies quimicamente ativas vai além de proporcionar a quebra das ligações do AE. Neste caso, uma vez que os radicais a partir do AE são formados, estes atuam como uma barreira contra o processo de ramificação ou que as ligações quebradas sejam re-estabelecidas. Com isto, as espécies quimicamente ativas reagem com tais radicais fechando as ligações em aberto (Silveira *et al.*, 2008; Hong *et al.*, 2002).

Ao se adicionar oxigênio em um plasma de argônio a temperatura eletrônica diminui devido a uma transferência de energia elétron-molécula por colisões inelásticas dos elétrons com as moléculas de oxigênio (O<sub>2</sub>) (Arefi-khonsari *et al.*, 2001). Isto conduz a pensar que ao se utilizar plasma de Ar a contribuição dos elétrons no processo de degradação de AE deve ser maior do que utilizando plasma de Ar-O<sub>2</sub>.

#### 4.3.4. Análise de Composição Química

As análises de composição química foram feitas na superfície das amostras, sendo os resultados apresentados na Figura 4.57. Observa-se que até 5 min existe uma retirada acentuada de oxigênio, com consequente aumento das quantidades relativas de hidrogênio e carbono. Isto mostra que a função ácida é removida preferencialmente. Após 5 min a quantidade relativa de oxigênio aumenta e a de carbono e hidrogênio diminui, o que está associado a uma funcionalização da superfície até 120 min.

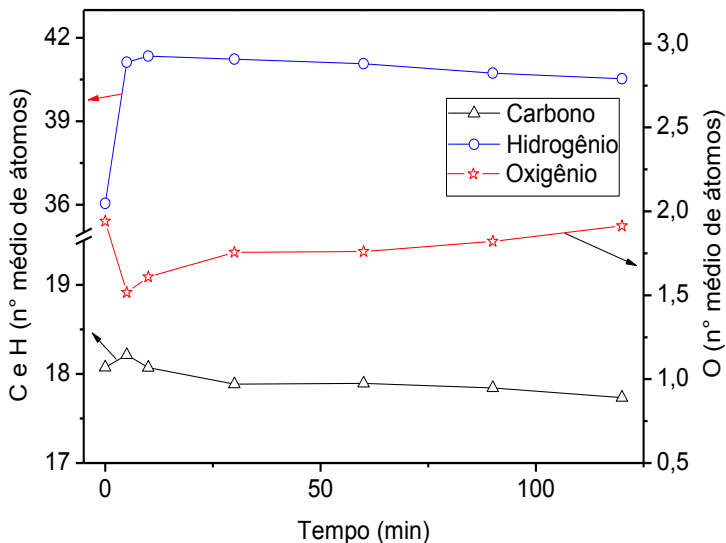


Figura 4.57 – Evolução da composição química em função do tempo de tratamento em uma DDCP de Ar-10%O<sub>2</sub>. Amostras de 4 mm de espessura de camada, temperatura de 60°C, fluxo de gás de 100 cm<sup>3</sup>/min e  $t_{on}$  de 90  $\mu$ s.

Ainda com base na Figura 4.57, após 5 min passa-se de C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> a C<sub>18,21</sub>H<sub>41,12</sub>O<sub>1,52</sub>. Através destes resultados observa-se que a cadeia carbônica é decomposta pela remoção de 0,5 átomos de oxigênio. Esse balanço conduz a uma perda de massa. Isto mostra que a superfície das amostras é decomposta. Se existe funcionalização por oxigênio, este deve concentrar-se em subcamada. Já após 120 min passa-se de C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> a C<sub>17,74</sub>H<sub>40,53</sub>O<sub>1,91</sub>. Observa-se que existe um aumento da quantidade de oxigênio. Novamente este balanço leva à uma perda de massa. Estes dois valores estão de acordo com os resultados de VM. Parece surpreendente ter mais de 40 hidrogênios em uma cadeia carbônica com 18 carbonos. Entretanto, deve-se lembrar que os resultados apresentados aqui são uma média, com isto, em um momento tem-se cadeias carbônicas fragmentadas e em outras condições cadeias carbônicas ramificadas. Pode-se ainda concluir destes resultados que o

AE sofre tanto o processo de fragmentação quanto o processo de ramificação.

### 4.3.5. Interação Plasma de Ar-O<sub>2</sub> com Ácido Esteárico

Com os resultados obtidos em pós-descarga e na descarga e com o auxílio de alguns trabalhos, pode-se propor um mecanismo de interação do AE com as espécies presentes em plasma de Ar-O<sub>2</sub>.

As principais reações que podem ocorrer entre o AE e um plasma de oxigênio são apresentadas na Figura 4.58 (Hoddy *et al.*, 2006; Wertheimer *et al.*, 1999). Nesta “E” pode ser qualquer fonte de energia (ex.: VUV, íons e elétrons) capaz de quebrar ligações (Wertheimer *et al.*, 1999; Hong *et al.*, 2002; Nelea *et al.*, 2010). A formação de radicais alquilas (R<sup>•</sup>) via reação 2 pode ocorrer pela remoção de hidrogênio por átomos de oxigênio, íons, elétrons e fótons.

Após a formação destes radicais alquilas, o processo de oxidação se inicia pela formação de peróxidos intermediários (reação 7) ou pela formação de radicais alcóxis (reação 9). Os peróxidos podem conduzir as reações 11-15 e os radicais alcóxis podem conduzir a reação 10. Os hidroperóxidos formados via reação 12 e 14 podem se decompor em: C-OH (álcool); C=O (carbonila, cetona ou aldeído); C-O-C (éter); COOH (ácido); COOC (éster), etc. A função ácida quando atacada por plasma pode conduzir a álcool, cetona, éter, etc.

Nas condições estudadas a formação de peróxidos (ROO<sup>•</sup>) e de alcóxis (RO<sup>•</sup>) deve ser limitada em superfície, sendo que a quantidade relativa de oxigênio diminui (Figura 4.57). Esta redução deve também estar associada à remoção da função ácida (COOH). Isto mostra claramente que a função ácida é atacada preferencialmente em relação às ligações C-C e C-H. Tal comportamento deve estar associado à temperatura de tratamento (42°C até 5 min), onde o processo de funcionalização deve ser limitado (Mafra *et al.*, 2008 a, b).

De 5 até 120 min o processo de funcionalização aumenta (Figura 4.57), onde a formação de produtos via reações 7 e 9 devem ocorrer preferencialmente. Possivelmente ocorre a formação de produtos oxidados como álcool, cetona, ácido e éster. Entretanto, a formação de produtos voláteis via reação 2 é maior, sendo que a VM é sempre negativa em todos os tratamentos (Figura 4.56). Neste caso, os produtos

voláteis provavelmente formam-se preferencialmente devido as espécies carregadas e fótons e, com menor intensidade, via reação 16.

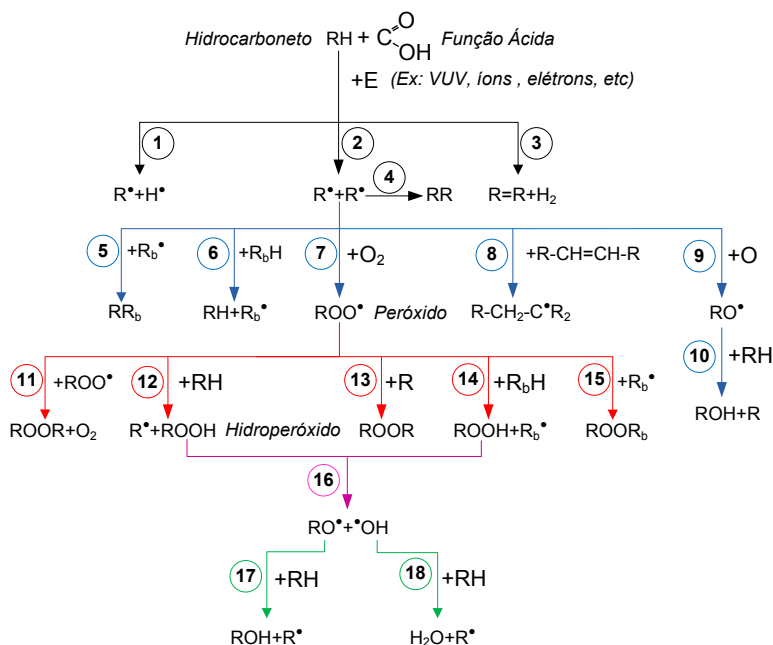


Figura 4.58 – Principais reações com o AE submetido a uma DDCP de oxigênio (Hoddy *et al.*, 2006; Wertheimer *et al.*, 1999).

A formação de produtos mais resistentes ao ataque por plasma deve estar associada à formação de cadeias ramificadas via reações 5 e 8, a formação de duplas ligações (reação 3) e a funcionalização. Isto explica a diminuição da taxa de VM observada quando plasma de  $\text{Ar}-\text{O}_2$  foi utilizado, onde a taxa de ataque diminui após 90 min de tratamento.

Utilizando plasma de Ar, as principais reações que devem ocorrer são a 3, 5, 6 e 9, que conduzem ao processo de ramificação e de duplas ligações (Hong *et al.*, 2002). Estas reações conduzem a baixa formação de produtos voláteis, com consequente baixa VM (Figura 4.56). As reações 7 e 9 devem ocorrer na presença de  $\text{Ar}^*$ , o que segundo Murillo *et al.* (2007) tem baixa eficiência no processo de ataque.

---

#### 4.4. Discussão Geral do Capítulo

O presente trabalho teve como objetivo propor os mecanismos de interação entre as espécies presentes em plasma de oxigênio com AE. Tal conhecimento tem influência direta no desenvolvimento da técnica de plasma para limpeza de superfícies contaminadas por material de origem orgânica.

Uma vez conhecido os mecanismos de interação das diferentes funções existentes nos diversos contaminantes orgânicos encontrados nas superfícies dos componentes mecânicos, pode-se otimizar o processo de limpeza a plasma. Uma das formas de se conhecer o comportamento de um dado contaminante submetido ao processo de limpeza a plasma é estudando os principais parâmetros que tem influência direta na degradação destes.

Quando os tratamentos foram realizados em pós-descarga um aumento da temperatura de 40 para 60°C proporcionou um aumento da VM, após 120 min de tratamento, de 10,1 para 34,5 mg, respectivamente. Este aumento de temperatura faz com que a espessura de camada modificada passe de ~1,0 para 2,5 mm. A formação de uma fase líquida (camada modificada) confirma que as cadeias carbônicas do AE são fragmentadas. Sendo a formação desta fase líquida a responsável pela difusão das cadeias oxidadas e de oxigênio para uma subcamada, isto faz com que o processo de funcionalização seja maior para a temperatura de 60°C.

Com o aumento da temperatura a cinética e o caminho das reações se modificam. Tal hipótese é confirmada pela realização de tratamentos com amostras de espessura de 0,5 mm. Nestes tratamentos, utilizando uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  ou  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ , toda a camada era modificada. Com isto, se somente a cinética das reações fosse modificada, ao final do processo (após 120 min) a VM seria a mesma. Entretanto, isto não ocorreu, após 120 min para uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  tem-se uma VM de ~3,9 mg, enquanto que para uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$  tem-se uma VM de ~7,9 mg.

Após os tratamentos por plasma com uma  $T_{\text{início}}=60^{\circ}\text{C}$ , as amostras apresentaram-se menos viscosas, enquanto que nos ensaios começando com uma  $T_{\text{início}}=40^{\circ}\text{C}$  as amostras possuem um aspecto mais parecido com cera, ou seja, são muito mais viscosas. Uma vez que todo o material foi modificado, isto permitiu identificar melhor o que ocorre

com a camada modificada em função do tempo. Observou-se que esta sofre decomposição após determinado tempo ( $\sim 90$  min) para os dois casos.

Uma tentativa de obter um processo de decomposição mais acentuado foi realizada introduzindo em pós-descarga um fluxo de oxigênio ou argônio e, também, pulsando a fonte de micro-ondas. Desta forma, pode-se controlar a relação  $O/(O+O_2)$ . Através destes tratamentos chegou-se a dois importantes resultados:

- ❖ Introduzindo um fluxo suplementar de gás em pós-descarga ou pulsando a fonte de micro-ondas, chegou-se que a cinética do processo de modificação do AE não é limitada pela cinética reacional e, sim, por outro fenômeno. O aumento da velocidade do gás provavelmente permite eliminar mais eficazmente os produtos das reações da fase gasosa. Se esta etapa é limitante, o aumento de sua cinética aumenta da mesma maneira a cinética de todas as outras etapas e notadamente as reações químicas de superfície cuja exotermicidade conduz a uma elevação da temperatura. Desta forma, consegue-se um maior processo de decomposição, entretanto, o processo de funcionalização é ainda maior;
- ❖ Pulsando a fonte de micro-ondas é possível que se selecione segundo a frequência as reações radicalares colocando em jogo os radicais mais ou menos móveis. Para tempos curtos de  $t_{off}$ , os radicais menores participam das reações de ramificação. Para tempos longos de  $t_{off}$ , os radicais maiores podem participar.

A forma encontrada para estudar o efeito da temperatura e da formação de fase líquida no processo de funcionalização e de decomposição do AE foi pulsar o fluxo de oxigênio. Chegou-se ao resultado que uma faixa de frequência entre 0,006 e 0,008 Hz é suficiente para se mais decomposição do que funcionalização, obtendo uma VM de -2,4 e -2,3 mg, respectivamente. Estes resultados mostram que é necessário um tempo a alta temperatura ( $t_{on}$ ) ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ) para que o AE se fragmente e um longo tempo a baixa temperatura ( $t_{off}$ ) para que ocorra a relaxação desta e das reações químicas nas gotas de AE que se formam.

Com exposto no parágrafo anterior, após sucessivos ciclos consegue-se criar compostos voláteis e ao mesmo tempo dificultar a difusão dos compostos oxidados e/ou de oxigênio para uma subcamada, dificultando o processo de funcionalização.

Os resultados obtidos em função da temperatura, ainda pulsando o fluxo de oxigênio, estão de acordo com os resultados apresentados em função da frequência de pulso do fluxo de oxigênio. Além da necessidade de tempos curtos a uma temperatura mais alta para que ocorra a fragmentação, realizando o processo a baixa temperatura, a formação de fase líquida é dificultada o que dificulta a difusão dos compostos oxidados e de oxigênio. Com isto, consegue-se, a baixa temperatura, ter cadeias carbônicas menores sem a formação de fase líquida. Estas cadeias, após sucessivos ciclos, são fragmentadas em compostos voláteis.

Da mesma forma que em filmes espessos, utilizando camadas finas de AE também ocorre a formação de uma fase líquida. Entretanto, devido à pequena espessura da camada de AE, o processo de difusão das espécies oxidadas e de oxigênio para uma subcamada é limitado. O processo de ramificação também é limitado. Estes dois fatores fazem com que o AE seja atacado mais eficientemente. Análises por LDI-ToF-MS e por XPS mostraram que a função ácida permanece na superfície das amostras. Isto significa que na presença das espécies quimicamente ativas do oxigênio a função ácida não é atacada. Observa-se que as cadeias carbônicas do AE sofrem funcionalização por oxigênio, acarretando na formação de compostos oxidados.

Quando os resultados obtidos em pós-descarga são comparados com os resultados obtidos na descarga, observa-se uma inversão de valores. Isto significa que na descarga, utilizando uma temperatura maior (60°C) favorece a decomposição do AE. Para o mesmo tempo de tratamento (120 min) e para amostras de 4 mm de espessura, quando os tratamentos foram realizados na pós-descarga, obteve-se uma VM de ~+35 mg, enquanto que na descarga, obteve-se uma VM de ~-25 mg.

Considerando que os mesmos mecanismos encontrados nos tratamentos realizados na pós-descarga ocorrem na descarga, observa-se que o efeito das espécies carregadas e de fótons tem grande influência no processo de decomposição do AE. Outro ponto importante encontrado foi quanto à função ácida, enquanto que nos tratamentos realizados na pós-descarga a função ácida não é atacada, na descarga tal função é atacada preferencialmente.

Ainda com base nos resultados obtidos na descarga, onde se observou que somente as espécies carregadas (caso de plasma de argônio) não são suficientes para obter um processo de decomposição significativo

do AE. Levando em consideração os resultados obtidos na pós-descarga, onde observou que utilizando camadas espessas (4 mm) as espécies quimicamente ativas funcionalizavam o AE, também com base em alguns trabalhos (Silveira *et al.*, 2008, Hong *et al.*, 2002), observa-se que na descarga a função das espécies quimicamente ativas é também de atuar como uma barreira ao processo de ramificação e que as ligações quebradas se reconstituam. Neste caso, as espécies quimicamente ativas reagem com os radicais formados fechando-os.

Na presença de somente espécies quimicamente ativas, observam-se comportamentos diferentes do AE em relação ao HTC. Tal comportamento está diretamente relacionado à presença da função ácida. Devido a tal função não ser atacada durante o tempo de tratamento, esta garante ao AE grande estabilidade físico-química. Outro ponto importante diz respeito ao tamanho da cadeia carbônica, quanto menor o tamanho mais facilmente ocorre a difusão de oxigênio. Sabendo ainda que o tamanho médio dos produtos de reação é provavelmente maior no AE do que no HTC, justamente pela função ácida não ser atacada, e que ácidos líquidos são mais viscosos do que alcanos líquidos, conclui-se que o processo de funcionalização do AE é favorecido na presença de oxigênio molecular. Este difunde em subcamada funcionalizando-o.



# CAPÍTULO 5

## Conclusões

[Que ninguém se engane,  
só se consegue a  
simplicidade através de  
muito trabalho. *Clarice  
Lispector*]

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

*Experimentos realizados em pós-descarga.*

- ❖ A temperatura tem influência direta no mecanismo de interação do AE com as espécies quimicamente ativas do oxigênio presentes em pós-descarga. Quanto mais alta a temperatura (40 a 60°C), mais o processo de funcionalização é favorecido.
- ❖ Quanto mais fina a camada de ácido esteárico, mais se observa que esta sofre decomposição após determinado tempo de tratamento. Sendo o processo de funcionalização favorecido para camadas mais espessas.
- ❖ Através das análises de composição química, observa-se que o ácido esteárico é funcionalizado preferencialmente em subcamada e que a superfície sofre decomposição.
- ❖ Análises de cromatografia de permeação em gel mostram que durante os tratamentos ocorre a formação de cadeias maiores e menores do que de AE. Em tempos curtos de tratamento (até 40 min) ocorre predominantemente a formação de cadeias carbônicas mais longas, enquanto que para longos tempos de tratamento têm-se cadeias menores (de 40 a 120 min).
- ❖ Um fluxo suplementar de O<sub>2</sub> e Ar e pulsando a fonte de micro-ondas mostram que a etapa de remoção de compostos voláteis pelo fluxo de gás é limitante. Acelerando-se esta etapa, conduz a uma maior funcionalização do ácido esteárico.
- ❖ Pulsando os fluxímetros, encontrou-se condições onde é possível aliviar as reações de superfície e dissipar a energia térmica entregue por estas. Devido a menor difusão de compostos oxidados e de oxigênio para uma subcamada, faz com que o processo de decomposição seja mais eficiente.
- ❖ Em camadas de AE de ~0,30 µm, observa-se que o processo de difusão de compostos oxidados e de oxigênio para uma subcamada e a ramificação das cadeias carbônicas sejam menos favorecidos. Como consequência, mesmo sem pulsar o fluxo de oxigênio, tem-se um processo de decomposição eficiente, chegando ao final do processo (após 120 min) praticamente sem a presença de AE na superfície das amostras.

- 
- ❖ Comparando os resultados obtidos para o ácido esteárico com os obtidos para o hexatriacontano, conclui-se que o menor tamanho de cadeia carbônica (o que facilita o processo de difusão), a maior viscosidade (o que dificulta a saída de compostos voláteis) e a presença de uma função ácida (a qual não é atacada pelas espécies presentes em pós-descarga), fazem com que o ácido esteárico seja mais facilmente funcionalizado.

#### *Experimentos realizados em descarga.*

- ❖ A presença de espécies carregadas (íons e elétrons), fótons e espécies neutras causa maior decomposição do ácido esteárico, como consequência tem-se sempre uma variação de massa negativa.
- ❖ Contrariamente aos resultados realizados em pós-descarga, nos tratamentos realizados em descarga, o aumento da temperatura de tratamento de 40 para 60°C, propicia maior decomposição do ácido esteárico.
- ❖ Existe um determinado fluxo e potência fornecida pela fonte DC pulsada para se obter maior decomposição do ácido esteárico. Tal comportamento está relacionado com uma determinada quantidade de espécies carregadas, neutras e fótons para a formação de compostos voláteis e com um determinado fluxo para retirar tais compostos.
- ❖ Comparando os resultados obtidos em plasma de Ar-O<sub>2</sub> e Ar, nos experimentos realizados em descarga, observa-se que existe um sinergismo entre as espécies quimicamente ativas do oxigênio com as espécies carregadas (íons e elétrons) e fótons. Tal sinergismo consiste na quebra das cadeias de ácido esteárico pelas espécies carregadas e fótons e reação dos radicais formados com as espécies quimicamente ativas.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho permite compreender alguns mecanismos de interação entre as espécies quimicamente ativas, espécies carregadas (íons e elétrons) e fótons com AE. Entretanto, para se compreender os mecanismos de limpeza, muito ainda tem-se que estudar. Com isto, propõe-se como sugestões para trabalhos futuros:

- ❖ Caracterizar melhor as amostras de espessura de 0,5 e 4 mm de AE por infravermelho e cromatografia de permeação em gel após o tratamento por plasma em descarga e em pós-descarga.
- ❖ Utilizar outros materiais de estudo com diferentes funções como, por exemplo, anéis aromáticos, anéis aromáticos + ácidos, etc. Uma vez que os diferentes contaminantes existentes em uma superfície podem ser compostos por tais funções, tal estudo possibilita uma melhor compreensão na decomposição destes contaminantes.
- ❖ Realizar análises por LDI-ToF-MS em uma faixa maior de tempo (1 a 120 min), para as amostras de 0,33  $\mu\text{m}$  de espessura de camada de AE depositado sobre silício. Desta forma, pode-se identificar melhor quais os compostos que se formam e qual é a evolução temporal destes.
- ❖ Utilizar temperaturas acima de 100°C (ex.: 120, 160, 180 e 220°C). Acredita-se que deve haver um máximo de funcionalização para uma determinada temperatura, a qual deve diminuir para temperaturas maiores.
- ❖ Realizar estudos em pós-descarga e em descarga com plasma de  $\text{NH}_3$  (ph 11,6) para tentar degradar a função ácida do AE.

# CAPÍTULO 6

## Referências

[A leitura após certa idade distrai excessivamente o espírito humano das suas reflexões criadoras. Todo o homem que lê de mais e usa o cérebro de menos adquire a preguiça de pensar. *Albert Einstein*]

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Engineering Surface**. In: Metals Handbook. 1994, v. 5, 995 p.

AMES, D., CHELLI, S.J. Surface contamination effects on film adhesion on metals and organic polymers. **Surface and Coatings Technology**, v. 187, p. 199-207, 2004.

AREFI-KHONSARI, F., KURDI, J., TATOULIAN, M., AMOUROUX, J. On plasma processing of polymers and the stability of the surface properties for enhanced adhesion to metals. **Surface and Coatings Technology**, v. 142-144, p. 437-448, 2001.

BELKIND, A., LI, H., CLOW, H., JANSEN, F. Oil removal from metals by linear multi-orifice hollow cathode. **Surface and Coatings Technology**, v. 77, p. 738-743, 1995.

BELKIND, A., KROMMENHOEK, S., LI, H., ORBAN, Z., JANSEN, F. Removal of Oil from Metals by Plasma Techniques. **Surface and Coatings Technology**, v. 68-69, p. 804-804, 1994.

BELKIND, A., ZARRABIAN, S., ENGLE, F. Plasma cleaning of metals: lubricant oil removal. **Metal Finishing**, v. 94, p. 19-22, 1996.

BELMONTE, T., PINTASSILGO, C., CZERWIEC, T., HENRION, G., HODY, V., THIÉBAUT, J.M., LOUREIRO, J. Oxygen plasma surface interaction in treatments of polyolefines. **Surface and Coating Technology**, v. 200, p. 26-30, 2005.

BELMONTE, T., CZERWIEC, T., MICHEL, H. Fundamentals and applications of late post-discharge processes. **Surface and Coatings Technology**, v. 660-661, p. 306-313, 2001.

BERKEL, R.V. **Overview of the cleaner production concept and relation with other environmental management strategies**. Disponível em: [http://www.c4cs.curtin.edu.au/resources/publications/2000/cp\\_processind.pdf](http://www.c4cs.curtin.edu.au/resources/publications/2000/cp_processind.pdf). Acesso em 15 de setembro de 2008.

BERNARDELLI, E.A., SOUZA, T., MALISKA, A.M., BELMONTE, T., MAFRA, M. Plasma etching of stearic acid in ar and Ar-O<sub>2</sub> DC discharges. **Materials Science Forum**, p. 599-604, 2010

- BIET, J., HAKKA, M.H., WARTH, V., GLAUDE, P.A., BATTIN-LECLERC, F. Experimental and Modeling Study of the Low-Temperature Oxidation of Large Alkanes. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 2258–2269, 2008.
- BILLINGHAM, NC. **Degradation and stabilization of polymers**. H. H. G. Jellinek (ed) Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1989, v. 2, p. 720.
- BOGAERTS, A., NEYTS, E., GIJBELS, R., MULLEN, J.V.D. Gas Discharge and Others Applications. **Spectrochimica Acta part B**, p. 609-658, 2002.
- BRACCO, P., BRACH del PREVER, E.M., CANNAS, M, LUDA, M.P., COSTA, L. Oxidation behaviour in prosthetic UHMWPE components sterilised with high energy radiation in a low-oxygen environment. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2030–2038, 2006.
- BRIGGS, D. **Practical Surface Analysis**. Edição: John Wiley. Chichester, West Sussex: Briggs D, 1994. vol. 1.
- BUDTZ-JORGENSEN, C.V., BOTTIGER, J., KRINGHOJ, P. Energetic ion bombardment of the grounded anode in pulsed DC-glow discharges. **Surface and Coatings Technology**, v. 137, p. 104-110, 2001.
- CANEVAROLO JR, S.V. **Ciência dos polímeros**. 2 ed., São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2006, 280 p.
- CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1980, 406 p.
- CHIH, Y.W., CHENG, W.T. Supercritical carbon dioxide-assisted synthesis of silver nano-particles in polyol process. **Materials Science and Engineering B**, v. 145, p. 67-75, 2007.
- COHEN, A., BOAS, M., ROSEN, A. The influence of ion nitriding parameters on the hardness layer of 15-5 PH stainless steel. **Thin Solid Films**, v. 141, p. 53-58, 1986.

- COSTA, L., LUDA, M.P., TROSSARELLI, L. Ultra high molecular weight polyethylene: II. Thermal- and photo-oxidation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 58, p. 41–54, 1997.
- COSTA, L., LUDA, M.P., TROSSARELLI, L., BRACH del PREVER, E.M., CROVA, M., GALLIARO, P. Oxidation in orthopaedic UHMWPE sterilized by gamma-radiation and ethylene oxide. **Biomaterials**, v. 19, p. 659–668, 1998.
- COSTA, L., LUDA, M.P., BRACCO, P., TROSSARELLI, L. Oxidation of UHMWPE during sterilisation by gamma and beta ray. **Proceedings of Macro 98, 37th international symposium on macromolecules**. Gold Coast, p. 55, 1998.
- DA SILVEIRA, W., WENDHAUSEN, P.A.P., KLEIN, A.N. Study of the debinding rate on MIM parts using plasma assisted debinding. **Materials Science Forum**, v. 591-593, p. 229-234, 2008.
- DENISOV, E.T., DENISOVA, T. **Handbook of antioxidants: bond dissociation energies, rate constants, activation energies, and enthalpies of reactions**. 2 edição. Baton Rouge - CRC, 1999, 312 p.
- EGGITO, F.D. Plasma etching and modification of organic Polymers. **Pure and Applied Chemistry**, v. 62-69, p. 1699-1708, 1990.
- EGGITO, F.D., MATIENZO, L.J. Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement. **IBM Journal of Research Development**, v. 3, p. 423-439, 1994.
- EGGITO, F.D., EMMI, F., HORWATH, R.S., VUKANOVIC, V. Plasma etching of organic materials I Polyimide in  $O_2CF_4$ . **The Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 38-4, p. 893-904, 1985.
- FOZZA, A.C., BERGERON, A., KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., WERTHEIMER, M.R. Plasma Deposition and Treatment of Polymers. **Symposium**, v. 109, p. 14, 1999.
- FOZZA, A.C., ROCH, J., LEMBERG-SAPIEHA, J.E., KRUSE, A., HOLLANDER, A., WERTHEIMER, M.R. Oxidation and ablation of polymers by vacuum-UV radiation from low pressure plasma. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 131-134, p. 205-210, 1997.



- GRUN, R. Combination of different plasma assisted processes with pulsed D.C: cleaning, nitriding and hard-coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 74-75, p. 598-603, 1995.
- HAUERT, R., GLISSENTI, A., METIN, S., GOITIA, J., KAUFMAN, J.H., LOOSDRECHT, P.H.M., KELLOCK, A.J., HOFFMANN, P., WHITE, R.L., HERMSMEIER, B.D. Influence of nitrogen doping on different properties of a-C:H. **Thin Solid Films**, v. 268, p. 22-29, 1995.
- HODY, V., BELMONTE, T., PINTASSILGO, C.D., PONCIN-EPAILLARD, F., CZERWIEC, T., HENRION, G., SEGUI, Y., LOUREIRO, J. Modification of hexatriacontano by O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> microwave post-discharge. **Plasma Chemistry and Plasma Process**, v. 506-507, p. 251-266, 2006.
- HODY, V., BELMONTE, T., CZERWIEC, T., HENRION, G., THIÉBAUT, J.M. Oxygen grafting and etching of hexatriacontane in late N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> post-discharges. **Thin Solid Films**, v. 26, p. 212-216, 2006.
- HODY, V. **Préparation de surfaces industrielles par plasma froids. Contribution à l'étude des mécanismes élémentaires d'interaction entre une post-décharge N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> et l'hexatriacontane**. 2004. 217 p. *Tese de doutorado - École des Mines de Nancy, Nancy - França*.
- HONG, J., TRUICA-MARASESCU, F., MARTINU, L., WERTHEIMER, M.R. An Investigation of Plasma-Polymer Interactions by Mass Spectrometry. **Plasma and Polymers**, v. 7, p. 245-260, 2002.
- HOZUMI, A., TAODA, H., SAITO, T., SHIRAHATA, N. Formation of aldehyde - and carboxy-terminated self-assembled monolayers on SiO<sub>2</sub> surfaces. **Surface Interface Analysis**, v. 40, p. 408-411, 2008.
- HSIEH, J.H., LI, C. Effects of hollow cathode and Ar/H<sub>2</sub> ratio on plasma cleaning of Cu leadframe. **Thin Solid Films**, v. 504, p. 101-103, 2006.
- IKADA, Y., NAKAMURA, K., OGATA, S., MAKINO, K., TAJIMA, K., ENDOH, N., HAYASHI, T., FUJITA, S., FUJISAWA, A., MASUDA, S., OONISHI, H. Characterization of ultrahigh molecular weight polyethylene irradiated with Y-rays and electron beams to high doses. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 37, p. 159-168, 1999.

- KEGEL, B., SCHMID, H. Low-pressure plasma cleaning of metallic surfaces on industrial scale. **Surface and Coatings Technology**, v. 112, p. 63-66, 1999.
- KERSTEN, H., DEUTSCH, H., BEHNKE, J.F. On the energy balance of substrate surfaces during plasma cleaning of lubricants. **Vacuum**, v. 48, p. 123-128, 1997.
- KERSTEN, H., STEFFEN, H., BEHNKE, J.F. Investigations on plasma-assisted surface cleaning of aluminum contaminated with lubricants. **Surface and Coatings Technology**, v. 86-87, p. 762-768, 1996.
- KLEIN, A., MUZART, J. R., SOUZA, A. R., FREDEL, M. C., WENDHAUSEN, P., & NASCIMENTO, R. M. **Patente N° EP 1 230 056 B1**. European Patent Office, 2003 A.
- KLEIN, A., MUZART, J. R., SOUZA, A. R., FREDEL, M. C., WENDHAUSEN, P., & NASCIMENTO, R. M. **Patente N° US 6,579,493 B1**. USA, 2003 B.
- KORNER, N., BECK, E., DOMMANN, A., ONDA, N., RAMM, J. Hydrogen plasma chemical cleaning of metallic substrates and silicon wafers. **Surface and Coatings Technology**, v. 76-77, p. 731-737, 1995.
- KOWERT, B.A., DANG, N.C. Diffusion of Dioxygen in n-Alkanes. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, p. 779-781, 1999.
- LEFÈVRE, L., BELMONTE, T., CZERWIEC, T., RICARD, A., MICHEL, H. Study of late argon-nitrogen post-discharge interactions with oxidized iron surfaces. **Applied Surface Science**, v. 153, p. 85-95, 2000.
- LI, H., BELKIND, A., JANSEN, F., ORBAN, Z. An in situ study of oxygen plasma cleaning of aluminum surfaces. **Surface and Coating Technology**, v. 92, p. 171-177, 1997.
- MAFRA, M., BELMONTE, T., MALISKA, A., SOBRINHO, A.S.S., CVELBAR, U., PONCIN-EPAILLARD, F. Argon – Oxygen post-discharge treatment of hexatriacontano: heat transfer between gas phase and sample. **Key Engineering Materials**, v. 373-376, p. 421-425, 2008a.

MAFRA, M., BELMONTE, T., PONCIN-EPAILLARD, F., SILVA SOBRINHO, A.S., MALISKA, A.M. Role of the temperature on the Interaction Mechanisms between Argon Oxygen Post-Discharge and Hexatriacontane. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 28, p. 495-509, 2008b.

MAFRA, M. **Estudo dos mecanismos de limpeza por plasma: Interação pós-descarga Ar-O<sub>2</sub> e hexatriacontano**. 2008. 155 p. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil - Florianópolis - SC.

MAFRA, M., SEEBER, A., SOBRINHO, A.S.S., CINELLI, M.J., MALISKA, A.M., SPELLER, C.V., BALEN, J.W., MENDES, L.A. Estudo de plasma DC em misturas Ar-H<sub>2</sub> monitorado por espectroscopia de emissão óptica. **Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência**, Brasil – Londrina – PR, 2005.

MARASESCU, F.E.T., WERTHEIMER, M.R. Vacuum Ultraviolet Photolysis of Hydrocarbon Polymers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 206, p. 744–757, 2005.

MARTINS, S.T. **Extração via plasma de ligantes de peças metálicas moldadas por injeção**. 1999. 120 p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil - Florianópolis - SC.

MITTAL, K. L. **Surface contamination: An overview. Surface contamination. Genesis, Detection and Control**. New York, Londres: Plenum Press, 1979. v. 1.

MOZETIC, M. Discharge cleaning with hydrogen plasma. **Vacuum**, v. 61, p. 367-371, 2001.

MURILLO, R. **Nettoyage de surface par plasma froid: Etude de l'interaction plasma – molécule organique**. 2006. Tese de doutorado - Université Paul Sabatier, França - Toulouse.

MURILLO, R., PONCIN-EPAILLARD, F., SEGUI, Y. Plasma etching of organic material: Combined effects of charged and neutral species. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 37, p. 299-305, 2007.

MUZART, J.L.R., A.M. MALISKA, A.R. SOUZA, e A.N. KLEIN. Limpeza pelo processo plasma de peças obtidas por metalurgia do pó. **Brasil/Santa Catarina Patente Feesc Fundação do ensino da engenharia em SC (BR/SC)**, 14 de 11 de 2001.

MUZART, J.L., BATISTA, V.J., FRANCO, C.V., KLEIN, A.N. Plasma sintering of AISI 316L stainless steel: The influence of the processing cycle on the sample density. **Proceedings of advanced in powder metallurgy & Particulate Materials**, v. 3, p. 77-84, 1997.

NELEA, V., VASILETS, V.N., SKURAT, V.E., MARASESCU, F.T., WERTHEIMER, M.R. A Comparative mass-spectrometric study of plasma and vacuum ultraviolet ablation of selected polymers. **Plasma Processes and Polymers**, v. 7, p. 431–444, 2010.

OHL, A., STROBEL, H., ROPCKE, J., KAMMERSTETTER, H., PRIES, A., SCHNEIDER, M. Investigation of plasma surface cleaning in planar low-pressure microwave discharges. **Surface and Coatings Technology**, v. 74-75, p. 59-62, 1995.

PAYNTER, R.W., BENALIA, H. A time- and angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy study of polystyrene exposed to a nitrogen plasma. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 136, p. 209–220, 2004.

PETASCH, W., KEGEL, B., SCHMID, H., LENDENMANN, K., KELLER, H.U. Low-pressure plasma cleaning: a process for precision cleaning applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 97, p. 176-181, 1997.

PREMNATH, V., HARRIS, W.H., JASTY, M., MERRILLI, E.W. Gamma sterilization of UHMWPE articular implants: an analysis of the oxidation problem. **Biomaterials**, v. 17, p. 1741–1753, 1996.

RABINOWICZ, E. **Friction and wear of materials**. 2ª edição. Nova York: John Willey and Sons, Cambridge, 1995. 309 p.

RAYMOND, B. **Les solvants de nettoyage de précision: quelles solutions pour l'avenir?** Disponível em: [http://www.ifets.org/ifets\\_pages/lettre29.html#sujet3](http://www.ifets.org/ifets_pages/lettre29.html#sujet3). La lettre de l'I.F.E.T.S. n.29. 2001. Acesso em: 19 novembro de 2008.

SANTOS, M.A. **Estudo da remoção de ligantes orgânicos em amostras produzidas por injeção de pós-metálicos usando descargas elétricas.** 2002. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil - Florianópolis - SC.

SANTOS, M.A., PIAZZALUGA, M., MALISKA, A.M., KLEIN, A.N., MUZART, J.L.R. Plasma debinding and pré-sintering of injection parts. **Materials Research**, v. 7, p. 505-512, 2004.

SANTOS, M.A., SILVA, H.R.T., MALISKA, A.M., KLEIN, A.N., MUZART, J.L.R. Oil removal and nitriding of sintered parts using a DC discharge. **Surface and Coatings Technology**, v. 195, p. 198-203, 2005.

SCHWEITZER, C., SCHMIDT, R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen. **Chemical Reviews**, v. 103, p. 1685-1757, 2003.

SHILLER, M., KULISCH, W. Plasma properties at transition from remote to direct plasma. **Surface and Coatings Technology**, v. 98, p. 1590-1599, 1998.

SILVEIRA, W. **Extração, assistida por plasma, de ligantes orgânicos de peças produzidas por injeção de pós: estudo da extração dos componentes de baixo peso molecular.** 2008. 87 p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil - Florianópolis - SC.

SUPIOT, P., DESSAUX, O., GOUDMAND, P. Spectroscopic analysis of the nitrogen short-lived afterglow induced at 433 MHz. **Journal Physics. D: Applied Physics**, v. 28, p. 1826-1839, 1995.

TOUZEAU, M., VIALLE, M., ZELLAGUI, A., GOUSSET, G., LEFEBVRE, M., PEALAT, M. Spectroscopic temperature measurements in oxygen discharges. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 24, p. 41-47, 1991.

VILLEGER, S., COUSTY, S., RICARD, A., SIXOU, M. Sterilization of E. coli bacterium in a flowing N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> post-discharge reactor. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, p. L60-L62, 2003.

---

WERTHEIMER, M.R., FOZZA, A.C., HOLLANDER, A. Industrial processing of polymers by low-pressure plasma: the role of VUV radiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 151, p. 65-75, 1999.

WIDOMSKA, J., RAGUZ, M., SUBCZYNSKI, W.K. Oxygen permeability of the lipid bilayer membrane made of calf lens lipids. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1768, p. 2635-2645, 2007.

## ANEXO 1 – CONSTRUÇÃO DE UM REATOR DE PLASMA COM FONTE DC PULSADA PARA TRABALHOS EM PÓS-DESCARGA

Na Figura A1 tem-se uma representação esquemática do reator de plasma com fonte DC pulsada e na Figura A2 tem-se um desenho em 3D. O reator é basicamente constituído por uma fonte DC pulsada, eletrodos na configuração cátodo-anodo confinado, um tubo de pyrex, um sistema de alimentação de gases e um sistema de bombeamento.

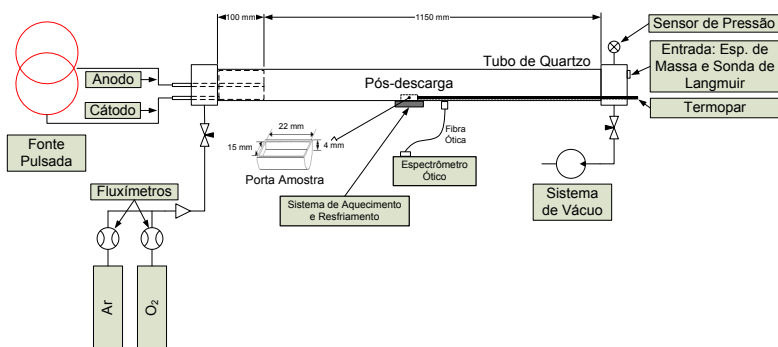


Figura A1 – Representação esquemática do reator de plasma com fonte dc pulsada para tratamentos em pós-descarga.

Segundo dados apresentados por Mafra *et al.* (2005) as densidade eletrônicas e iônicas são mais elevadas na configuração cátodo-anodo confinado do que na configuração de placas paralelas. Com isto, a concentração de elétrons é maior, com consequente aumento da probabilidade de dissociação do oxigênio molecular, o que irá aumentar a concentração de tais espécies na pós-descarga.

A descarga é gerada entre os dois eletrodos por uma fonte DC pulsada, com capacidade de até 700 V. O diâmetro interno do cátodo é de 30 mm e o anodo é posicionado no centro do cátodo. As amostras são posicionadas em pós-descarga.

O sistema de alimentação de gases é composto por dois fluxímetros fabricados pela empresa Brooks Edward, sendo um de 1000 cm<sup>3</sup>/min para o argônio e um de 500 cm<sup>3</sup>/min para o oxigênio. A pressão de trabalho é monitorada nesta câmara através de um sensor de pressão do tipo Barocel (0-100 torr). O sistema de bombeamento é composto por

uma bomba mecânica marca Leybold, modelo Trivac D18B, com capacidade de fluxo de  $18 \text{ m}^3/\text{h}$ .

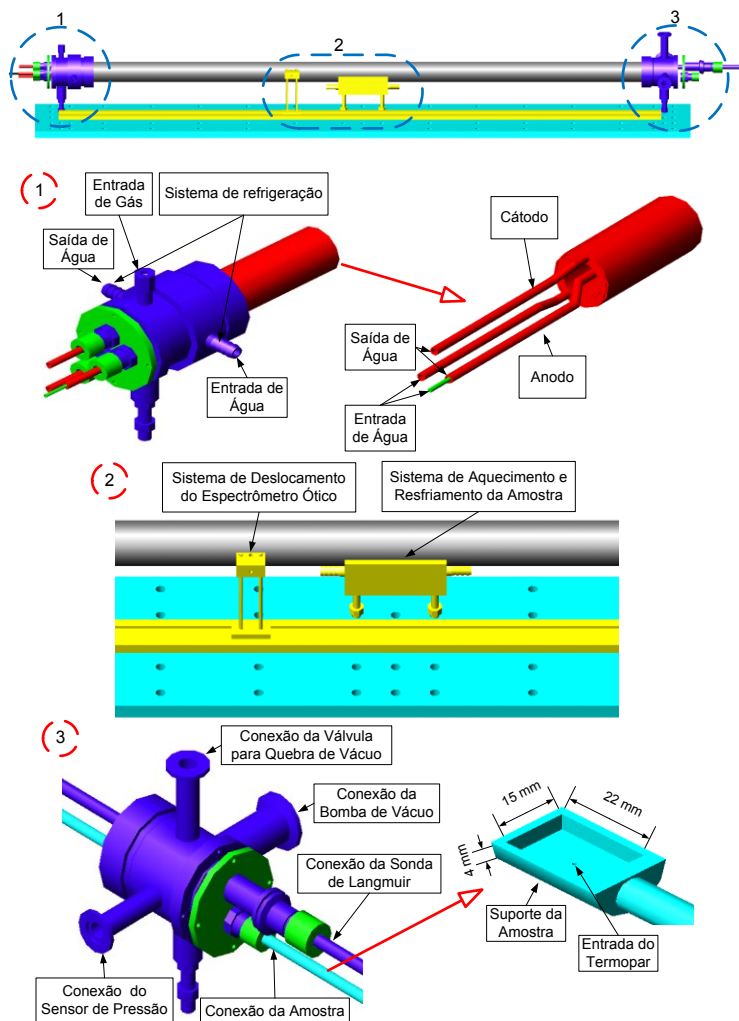


Figura A2 – Desenho em 3D do reator de plasma com fonte DC pulsada para trabalhos em pós-descarga.



O controle da temperatura das amostras é feito por um sistema constituído por resistências e por um fluxo de água. Com isto, pode-se aquecer ou resfriar as amostras, mantendo assim a temperatura constante durante todo o tempo de tratamento.

O sistema de acoplamento do espectrômetro ótico (Figura A1) consiste de um trilho, através do qual se consegue monitorar a evolução das espécies presentes no plasma ao longo do tubo de quartzo. Em relação ao sistema de aquecimento (Figura A1), este pode modificar a temperatura de ensaio.

As dimensões do suporte da amostra (Figuras A1 e A2) estão de acordo com os trabalhos realizados por Mafra *et al.* (2008 a, b), os quais estudaram a interação de hexatriacontano com um plasma O<sub>2</sub>-Ar em pós-descarga de micro-ondas. Estes autores observaram que suportes maiores do que este ocasionava em um tratamento heterogêneo ao longo da amostra. Tal fato ocorria pelo rápido consumo das espécies ativas no início do porta-amostra, ocorrendo nesta parte a fusão do material de estudo, sendo que o restante do material permanecia no estado sólido.

Para caracterizar o reator foi utilizada espectroscopia ótica, espectrometria de massa e sonda de Langmuir. Por espectroscopia ótica, devido a baixa resolução do equipamento utilizado, não se conseguiu detectar a emissão a 760 nm referente a  $O(^3P)+O(^3P)\rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+)$ , sendo detectado somente a emissão do oxigênio atômico a 777 nm, o qual tem curto tempo de vida. Com isto, muito provavelmente esta emissão é proveniente da descarga e não da pós-descarga. Destes resultados chegou-se que a concentração de oxigênio atômico em pós-descarga é muito baixa.

Por espectrometria de massa tentou-se monitorar *in-situ* a formação de compostos a partir do ácido esteárico tratado em pós-descarga. Depois de vários testes, os quais serão apresentados a seguir neste capítulo, não se conseguiu detectar a presença de nenhum composto.

Utilizando a sonda de Langmuir chegou-se que a presença de íons e elétrons ocorre até uma distância de aproximadamente 200 mm da descarga. Nestes ensaios foram utilizados os seguintes parâmetros: DDP de 700 V,  $t_{on}$  de 470  $\mu$ s,  $t_{off}$  de 470  $\mu$ s, fluxo de 1000 cm<sup>3</sup>/min sendo 90% Ar e 10% O<sub>2</sub>.

Na Figura A3 são apresentados alguns resultados de VM em função do tempo de tratamento. Observa-se que durante todo o tempo de tratamento a VM das amostras é praticamente nula.

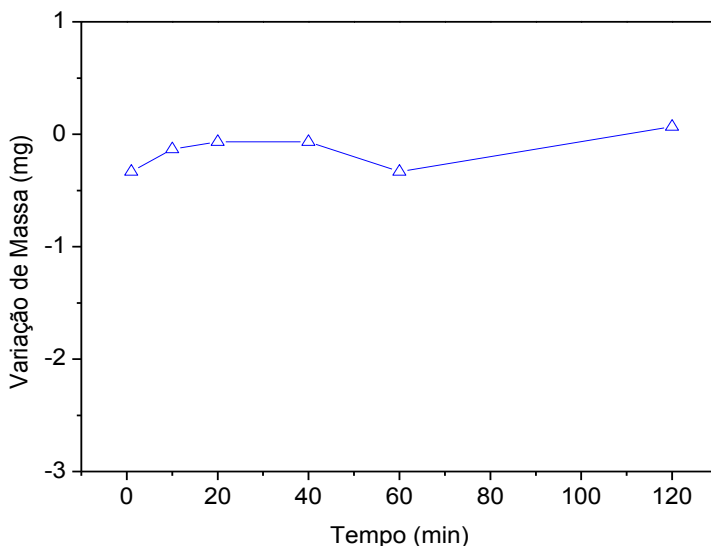


Figura A3 – Resultados de variação de massa das amostras tratadas em pós-descarga. Reator de plasma com fonte DC pulsada. Condições experimentais: Ar-10%O<sub>2</sub>; Fluxo de 1000 cm<sup>3</sup>/min; DDP de 500 V;  $t_{on}$  de 470  $\mu$ s;  $t_{off}$  de 470  $\mu$ s; pressão de 3 torr; 400 mm da descarga e;  $T_{início}=40^{\circ}\text{C}$ .

Depois dos resultados apresentados na Figura A3, foram feitos vários testes, dentre estes estão:

- Aumento da potência de fornecida pela fonte DC pulsada. Nestes testes, aumentou-se a DDP para 700 V e o  $t_{on}$  e  $t_{off}$  para 990  $\mu$ s e 470  $\mu$ s, respectivamente. O fluxo de gás foi de 1000 cm<sup>3</sup>/min e as amostras foram posicionadas a 400 mm da descarga.
- Variação de fluxo de gás de 100 cm<sup>3</sup>/min até 1000 cm<sup>3</sup>/min. Nestes testes utilizou-se uma DDP de 600 V,  $t_{on}$  de 990  $\mu$ s e  $t_{off}$  de 470  $\mu$ s e fluxo de 1000 cm<sup>3</sup>/min.
- Utilizou-se duas temperaturas de tratamento, sendo estas 40 e 60°C. Nestes testes utilizou-se uma DDP de 600 V,  $t_{on}$  de 990  $\mu$ s e  $t_{off}$  de 470  $\mu$ s e fluxo de 1000 cm<sup>3</sup>/min.

- 
- Foram realizados testes com cátodo oco. Nestes testes retirou-se o anodo do centro do cátodo e as paredes metálicas do reator passaram a ser o anodo. Observou-se a olho nú que a quantidade de emissão em pós-descarga aumenta, entretanto, após os ensaios não foi possível observar VM das amostras. As condições experimentais foram as seguintes: temperatura de 60°C,  $t_{on}$  de 990  $\mu$ s,  $t_{off}$  200  $\mu$ s, fluxo de 100 cm<sup>3</sup>/min, DDP de 700 V e distância da descarga de 400 mm.

O resultado de todos estes ensaios foi o mesmo, em todos obteve-se uma VM praticamente nula. Chegou-se então que não seria possível a realização de ensaios em pós-descarga obtida por uma fonte DC pulsada.